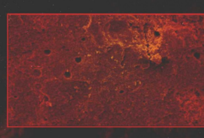
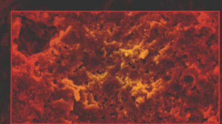
刘转年 著

粉煤灰成型吸附剂的制备及应用



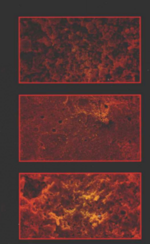




FENMEIHUI
CHENGXING
XIFUJI
DE
ZHIBEI
JI
YINGYONG

化学工业出版社

粉煤灰成型吸附剂的
制备及应用



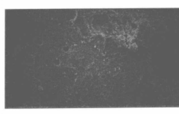

ISBN 978-7-122-06660-2
9 787122 066602 >
定价：28.00元

中国博士后科学基金项目（20070411124）
陕西省工业攻关项目（2006K07-G19）
陕西省教育厅产业化培育项目（06JC11）

粉煤灰成型吸附剂的制备及应用



刘转年 著



FENMEIHUI
CHENGXING
XIFUJI
DE
ZHIBEI
JI
YINGYONG



化学工业出版社
·北京·

粉煤灰是燃煤电厂产生的固体废物，具有丰富的孔隙结构和良好的吸附性能。粉煤灰的高附加值资源化利用一直是环境工程领域研究的热点。本书以三个电厂的粉煤灰为原料，球磨得到超细粉煤灰并制备粉煤灰成型吸附剂，通过静态和动态吸附实验，研究了超细粉煤灰、改性超细粉煤灰以及粉煤灰成型吸附剂对水溶液中亚甲基蓝（MB）和重金属离子 Cr(Ⅵ）的吸附性能和吸附机理；采用超声波对吸附饱和的粉煤灰成型吸附剂进行再生。在此基础上，以粉煤灰成型吸附剂为载体在其表面负载改性 N，Fe-TiO_2，研究了其对 MB 的光降解性能。本书内容具体全面、系统性强、涉及范围广，可供从事环境科学与工程、材料科学与工程、化学工程以及粉煤灰利用等专业的研究人员、工程技术人员和高等院校相关专业的师生阅读参考。

图书在版编目（CIP）数据

粉煤灰成型吸附剂的制备及应用/刘转年著．—北京：化学工业出版社，2009.10
ISBN 978-7-122-06660-2

Ⅰ．粉… Ⅱ．刘… Ⅲ．粉煤灰-吸附剂-制备
Ⅳ．TQ424.1

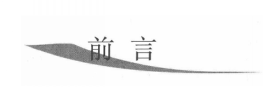
中国版本图书馆 CIP 数据核字（2009）第 161671 号

责任编辑：满悦芝　　装帧设计：尹琳琳
责任校对：宋　夏

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号　邮政编码 100011）
印　　刷：北京永鑫印刷有限责任公司
装　　订：三河市万龙印装有限公司
720mm×1000mm　1/16　印张 8½　字数 181 千字　2009 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）　售后服务：010-64518899
网　　址：http://www.cip.com.cn
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定　　价：28.00 元



前言

吸附法是一种重要的化学分离方法，可用于处理废水中有害和难降解污染物。目前最常用的吸附剂为活性炭，但是由于活性炭价格昂贵，难以再生等原因，使其应用受到限制，开发和寻求廉价高效吸附剂，一直是吸附剂研究难以突破的关键问题。

粉煤灰是燃煤热电厂排出的固体废物，主要成分是 SiO_2、Al_2O_3、CaO、Fe_2O_3 等，同时还含有少量的其他物质。据有关资料显示，2006 年我国粉煤灰的年排放量达 2 亿余吨。即使在电厂节能效率不断提高的情况下，到 2020 年，我国粉煤灰的年总排放量也将是现在的 3 倍左右，加上目前我国已有的 20 亿吨粉煤灰累积堆存量，总的堆存量将会达到 30 多亿吨。如此大量的粉煤灰若不妥善处置，不仅会占用大片农田，产生的扬尘严重污染大气，而且造成大量的资源浪费，在堆放地也会由于淋滤作用等浸污地下水系，其灰浆排放到江河湖泊，污染阻塞河道，直接影响到水生物的生长，破坏生态平衡。目前，世界主要发达国家粉煤灰的利用率分别为英国 46.2%、德国 65%、法国 75%、日本 100%，利用率较高且应用范围也较广泛。我国粉煤灰的利用率在 30%～40%之间，利用率较低，且远赶不上每年粉煤灰的新增速度，仍有大量需要开发利用。目前我国粉煤灰的综合利用，主要用于建筑制砖、水泥原料、路基材料、土壤改良剂等，属于低级、低附加值利用，且利用数量有限。如何根据粉煤灰的组成和性质对其进行高附加值资源化利用，是粉煤灰综合利用面临的关键问题。

粉煤灰具有多孔结构，孔隙率一般为 60%～75%，比表面积很大，具有较强的吸附能力，以粉煤灰为原料制备廉价高效吸附剂是粉煤灰高附加值资源化利用最可行的途径之一。粉煤灰由具有不同结构和形态的微粒组成，单个粉煤灰颗粒的粒径约为 5～300μm，平均几何粒径 40μm，不利于装柱运行和分离，对粉煤灰进行成型处理是粉煤灰工业化利用的关键所在。以粉煤灰为原料制备成型吸附剂对节约资源、保护生态环境、促进经济发展、建立资源节约型社会和环境友好型社会有着重要理论和现实意义。

多年来作者一直从事粉煤灰资源化利用、环境污染治理材料的开发、废水处理技术等方面的研究和教学工作，先后主持了中国博士后科学基金（20070411124）、陕西省工业攻关项目（2006K07-G19）、陕西教育厅产业化培育项目（06JC11）、西安市工业攻关项目（GG06074）等研究工作；参与完成陕西省自然科学基金项目、陕西省教育厅科研专项及部分横向项目的研究工作。本书内容是在以上研究的基础上整理和总结而成，是作者多年研究成果的总结，其中部分成果已授权国家发明专利或在相关期刊发表。

在本书实验和资料的收集、整理以及撰写过程中，硕士研究生刘源、韩晓刚、蔡倩倩、何婵、马迎霞、张万松、陈亮等参与大量工作，做出了重要贡献，在此对他们表示衷心的感谢。本书撰写过程中参考了大量专家学者发表的文献，对原作者的辛勤劳动也表示谢意。西安科技大学杨志远教授在百忙之中审阅了书稿并提出了宝贵的意见，化学工业出版社的编辑为本书的编辑出版付出了艰辛的劳动，在此一并表示衷心感谢。

本书资料多为作者的第一手实验数据，在撰写过程中，作者深感自己业务水平有限，加之时间关系，书中的不妥或疏漏之处在所难免，敬请各位同行和专家学者批评指正。

刘转年

2009 年 9 月于西安大雁塔

目录

1 绪 论

吸附法是废水处理的一种重要的物化方法。吸附剂能有效地去除废水中多种污染物，特别是采用其他方法难以有效处理的剧毒和难降解的污染物，经处理后出水水质好且比较稳定，因而吸附法在废水处理中有着不可取代的作用。随着排放标准的日趋严格、水资源回收利用的日益迫切，吸附法在废水处理中的作用将越来越重要。吸附剂是吸附的物质基础和前提，吸附剂的种类较多，如活性炭（包括以煤为原料制备的煤基活性炭和非煤基活性炭）、黏土类吸附剂、高分子吸附剂、煤基吸附剂和利用废弃物等制备的其他吸附剂等。

1.1 吸附剂及其应用研究进展

1.1.1 非煤基活性炭吸附剂

活性炭是目前最常用的吸附剂[1]，包括粒状活性炭、粉状活性炭和活性碳纤维等。目前全世界活性炭年产量约 70 万吨，其中约 50%～60%用于水处理。非煤基活性炭主要由木材、果壳、工业和农业废弃物等制备，不同原料制备的活性炭的性能不尽相同[2]。F-400 活性炭（美国 Calgon 公司产品）和稻壳炭对水中酚、NH_4^+-N 和重金属的吸附研究表明，稻壳炭对酚的吸附容量较高；F-400 不能去除 NH_4^+-N，而稻壳炭则可成功去除 NH_4^+-N；F-400 可成功去除铬和铅，但不能去除镉，而稻壳炭则可去除镉和铅，不能去除铬[3]。商品活性炭和竹屑炭、椰壳炭、花生壳炭、稻壳炭、稻草炭等活性炭对水中亚甲基蓝染料有不同的吸附效果，其吸附容量分别为 100mg/g、7.20mg/g、8.16mg/g、7.50mg/g、37.57mg/g、42.60mg/g[4]。经处理的锯末对水溶液中的 Cu^{2+} 也有较好的吸附性能[5]。用椰子树制备的活性炭对水溶液中 Cr^{6+} 的吸附容量为 3.46mg/g[6]。花生壳颗粒对水溶液中的 Cu^{2+}、Cd^{2+}、Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附速度略低于未加工的花生壳，吸附容量低于离子交换树脂[7]。甘



蔗渣吸附剂对废水中的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的动、静态试验的去除率可达 90%和 95%；对废水中的杀虫剂 DDD 和 DDE，一定条件下的静态吸附去除率达 93%，动态吸附去除率分别为 98%和 97%[8,9]。甘蔗渣经 $ZnCl_2$ 活化制备的吸附剂对酸性橙[10]染料有一定的吸附性能。椰纤维木髓（coir pith）和桉树皮活性炭对水溶液中的染料也有较好的去除作用[11,12]。棕榈种皮和橡胶种皮经过炭化、活化对水中苯酚的去除效果为商品活性炭的二倍以上[13,14]。糠醛用 H_2SO_4 处理后，经炭化、空气氧化或水蒸气活化处理可制备吸附剂，氧化后吸附剂表面含有多种酸性含氧官能团[15]。

工业生产过程中产生的废弃物也可用来研制活性炭吸附剂。用碱处理麦草和麦草磺酸盐对水溶液中的 Cr^{3+} 的去除率均大于 80%，吸附过程为吸附-交换，包括醇盐和磺酸盐基团[16]。将化肥厂废弃物经 H_2O_2 氧化、炭化制得的吸附剂对废水中的 Hg^{2+} 有较好的吸附性能[17]。污水处理厂污泥经干燥后热解或干燥后化学活化处理可制得表面积为 $80m^2/g$ 和 $390m^2/g$ 的吸附剂。经干燥处理的污泥对甲基蓝有明显的吸附效果[18]。

常用的以木材、果壳为原料制备的非煤基活性炭尽管性能好，但由于原料缺乏、成本较高、再生困难等原因使其应用受到限制。用工业和农业废弃物制备的活性炭吸附剂，可使废弃物得到有效的利用，是吸附剂研究的主要方向。

1.1.2 煤基吸附剂

1.1.2.1 天然煤吸附剂

煤具有特殊的物理化学结构。煤的内部含有较丰富的孔隙，可以用作吸附剂。用作吸附剂的煤主要有变质程度较低的长焰煤和褐煤以及变质程度较高的无烟煤，此外还有风化煤、泥炭等。

研究表明，当 pH 为 2 时，褐煤对高浓度 Cr^{6+} 废水中的 Cr^{6+} 不仅有强的吸附作用而且有还原作用，能将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+}。当 pH 为 5 时，褐煤对 Cr^{3+} 的吸附能力强。吸附过程化学吸附起支配作用[19]。天然多孔长焰煤对苯酚、对硝基苯酚、活性染料和非离子表面活性剂等均有较好的吸附性能[20]。长焰煤对钒也有一定的吸附作用，经过 NaOH、H_2SO_4、HNO_3 等处理后，煤样的吸附量提高，但以 NaOH 为最好[21]。土耳其低阶煤对水溶液中的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的最大吸附容量分别为 1.62mg/g 和 1.20mg/g，煤表面上的羧基酸和酚羟基官能团是通过离子交换去除两种金属离子的吸附点[22]。研究表明，泥炭对废水中苯酚也有一定的吸附去除效果[23]。风化煤对废水中 Ni^{2+}、Cd^{2+} 的吸附主要是由于其中腐殖酸的化学作用。腐殖酸中羧基和酚羟基与 Ni^{2+}、Cd^{2+} 的主要作用形式是离子交换和形成金属-腐殖酸的络合物[24]。低阶煤和氧化烟煤对 Cr^{6+} 吸附量在 0.2～0.6mmol/g 之间。根据离子类型和表面官能团的不同，吸附机理包括离子吸着、离子交换、螯合作用和氧化还原作

用[25]。用磺化煤吸附处理 TNT 废水，可达标排放[26]。以风化煤为原料制成的 MAC 型离子交换剂，对 Zn^{2+} 的去除效果较好[27]。

1.1.2.2 煤基活性炭吸附剂

煤是制备活性炭吸附剂的主要原料之一，以煤为原料生产的活性炭超过活性炭总量的 2/3 以上。各类煤均可生产活性炭，但不同类型煤生产的活性炭性质和用途不同，高变质煤制取的活性炭具有较发达的微孔系统，中孔较少，而低变质煤制取的活性炭中孔发达，微孔较少。无烟煤和长焰煤制备煤基活性炭的研究表明，二者均可用于制备较高碘吸附值的活性炭[28,29]。原料煤的性质不同，生产出的活性炭有不同的孔径分布和吸附特点[30]。不同变质程度的原料煤可生产不同种类的活性炭[31]。J. J. Pis 等[32~34]对四种不同变质程度、不同挥发分含量原料煤制活性炭过程中预氧化、炭化和 CO_2 活化对活性炭结构、性能的影响进行了系统的研究。

张双全等[35~38]认为以煤为原料制备高比表面积活性炭的可能途径是对原料煤进行深度脱灰处理，添加催化剂和氧化剂控制炭化过程并进行催化活化，并开发出由硝酸盐、含钾化合物和助催化剂混合而成的具有催化、氧化性能的 NP 催化剂。该催化剂在无烟煤制活性炭过程中可以提高活化反应速度一倍以上。张文辉等[39]和王启宝等[40]采用超低灰煤制备了高比表面积的优质活性炭。而 A. Linares Solano 等[41]对不同灰分含量的烟煤制备活性炭的研究表明，灰分并不影响活性炭孔隙的发展。烧失率相同时，低灰分样品的微孔体积较大，但如果用干燥无灰基表示，不管原料煤的灰分高低，孔隙发展的情况相同。

制备煤基活性炭的过程中添加化学试剂可改善吸附剂的吸附性能和生产工艺。在无烟煤为原料制备活性炭的过程中，添加金属化合物 NiO、Fe_2O_3 等可显著提高无烟煤及富集镜质组制备的活性炭吸附性能[42]。将主要由硝酸盐构成的化学添加剂用于黏结性烟煤制备活性炭，在添加剂与糖蜜的协同作用下，炭化时可以抑制烟煤的软化、熔融[43]。褐煤与金属（Fe、Ni、Co）的乙酰丙酮化物的混合物经蒸汽活化，活性炭的中孔率显著提高，效果为 Fe＞Co＞Ni[44]。

化学活化是制备煤基活性炭的一种重要方法，可用来制备高比表面积的活性炭，常用的活化剂有 KOH、NaOH、$ZnCl_2$、H_3PO_4、K_2CO_3 等。乐政等[45]在混捏配料时加入少量添加剂 KOH 并把酸洗脱灰从传统工艺的活化后位置提到炭化后、活化前进行的新工艺制备出了比表面积为 $1641m^2/g$、碘吸附值达 1250mg/g 的活性炭。解强等[46]将长焰煤和 KOH 按一定比例混合，炭化后酸洗活化，制得比表面积超过 $1500m^2/g$ 的优质活性炭。将西班牙无烟煤用 NaOH 活化后炭化也可制得比表面积为 $2700m^2/g$、微孔率为 $1cm^3/g$ 的活性炭[47]。烟煤用 H_3PO_4 浸渍处理后活化制得活性炭的比表面积和孔体积随

H_3PO_4 和煤比例的增加而增加[48]。用 $ZnCl_2$、H_3PO_4、KOH 分别活化烟煤制备活性炭的研究表明，$ZnCl_2$、H_3PO_4 显酸性不适合制备高孔隙率的活性炭，KOH 可以用来制备很高孔隙率的活性炭[49]。除煤以外，将煤矸石等煤炭废弃物，通过化学活化也可制备活性炭。用 K_2CO_3 化学活化煤矸石，最佳条件下获得的活性炭吸附剂的比表面积达 $1236m^2/g$，孔体积 $0.679cm^3/g$。所制得的吸附剂表面是疏水性的，对水溶液中的酚类污染物有良好的吸附性能[50]。煤炭废弃物用硝酸氧化后在 600℃炭化可制得炭吸附剂。随着氧化条件的加剧芳香炭和脂肪炭的比例增加，无序炭的含量影响吸附剂的孔结构和吸附性能[51]。岳廷盛等[52]研究了用浓硫酸以及硝酸和硫酸的混合酸化学改性泥炭对 ^{169}Yb 的吸附性能，经浓硫酸改性泥炭样品的分配系数和去除率高于混酸。腐泥煤经过硝酸-乙酸酐混合物改性后室温下用 KOH 浸渍，然后在氩气氛中在一定温度下加热 2 小时，得到活性炭的比表面积约为 $1200m^2/g$[53]。将褐煤热解得到活性焦进行低温温和氧化，可增加活性焦的孔隙率和表面含氧官能团，提高对 4-硝基苯酚和 Pb^{2+} 的吸附性能[54]。化学活化虽然在一定程度上提高了煤基活性炭的性能，但却增加了生产过程的复杂性，添加的碱性和酸性物质会腐蚀生产设备。

1.1.3 黏土类吸附剂

黏土因具有独特的层状结构而具有良好的吸附和离子交换性能，且其储量大，价格低，是一类很有发展前景的优质廉价吸附剂。目前研究较多的黏土类吸附剂主要有：膨润土、硅藻土、蒙脱土、凹凸棒土、沸石、海泡石、蛭石、蛇纹石、高岭土和伊利石等。天然黏土矿物吸附性能较差，经过改性处理后其吸附性能提高。改性的方法主要有焙烧、酸浸渍、改性剂改性、表面活性剂插层等。

黏土类吸附剂可用于去除水中的重金属离子、染料、难降解有机物和其他污染物。膨润土经 150～200℃活化后，对水溶液中 Pb^{2+} 的去除率达 96%以上[55]。MnO_2 改性的硅藻土对 Pb^{2+} 的吸附容量达 99mg/g[56]。用微乳液浸渍处理的硅藻土，一定条件下的铬的吸附容量达 28.44mg/g[57]。用阳离子表面活性剂改性高岭土、蒙脱土、柱状膨润土等可用于吸附水中的铬酸盐[58]。膨润土经高温焙烧法活化后，一定条件下对染化废水 COD 去除率为 74%，脱色率达 95%以上[59]。羟基铁改性膨润土对酸性大红、活性艳红、酸性黑和弱酸性深蓝 GR 等染料均有一定的吸附去除作用，吸附机理主要为表面吸附、离子交换和分配作用[60,61]。以活化凹凸棒石为主要组分的吸附剂对阳离子染料生产废水的脱色率和 COD_{Cr} 去除率可分别达到 87.5%～99.8%和 45.4%～72.3%[62]。将凹凸棒黏土改性后对水中酚去除率达到 88.5%[63]，而用羟基铝、硫酸处理过的膨润土对水中酚去除率为 73.88%[64]。有机阳离子表面活

性剂插层黏土，可增加黏土的层间距，提高吸附能力。用阳离子铵盐改性后的膨润土、凹凸棒土、蒙脱土和海泡石对苯系污染物的吸附量远高于原土矿物[65,66]。朱利中等[67]用溴化十六烷基三甲铵分别改性膨润土、沸石和硅藻土，研究了改性土对水中苯酚、对硝基苯酚和苯胺的吸附性能。金辉等用有机膨润土吸附苯胺、硝基苯与十二烷基硫酸钠，其吸附容量分别为225mg/g、266mg/g和437mg/g。用有机阳离子表面活性剂处理的蒙脱石对水中苯酚、2,4,5-三氯苯酚和丹宁酸的吸附容量为苯酚＜丹宁酸＜三氯苯酚[68,69]。改性蒙脱石对水中的苯酚和2-硝基苯酚、3-硝基苯酚和4-硝基苯酚的吸附容量大小顺序为：3-硝基苯酚≈4-硝基苯酚＞2-硝基苯酚＞苯酚[70]。Al_2O_3柱撑蒙脱石对水溶液中的2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚和五氯苯酚的平衡吸附率分别可达26.3%，75.6%和95.2%[71]。O. R. Pal等[72]研究用高岭土、膨润土和蒙脱石及其经改性的有机黏土吸附去除水中的杀虫剂马拉硫磷和去草胺，有机黏土的吸附能力显著提高。E. González-Pradas等[73]用铈-蒙脱石或锆-蒙脱石的磷酸盐交联化合物吸附水中的两种除草剂，铈-蒙脱石的吸附效果优于锆-蒙脱石。Y. H. Hsu等[74]用改性蒙脱土和蛭石吸附去除除草剂2,4-二氯苯氧基丙酸，有机蒙脱土效果较好。

改性黏土可有效去除水中的油脂。改性膨润土对含油废水中的苯、甲苯、乙苯和二甲苯的去除率分别为75%、87%、89%和89%[75]。将凹凸棒石和硫酸铝组合使用，对含油126000mg/L的废乳化液除油率达98%左右、COD_{Cr}去除率89%[76]。有机膨润土对浓度为1500mg/L的乳化油废水，去除率达90%以上[77]。另外，有机交联膨润土吸附剂对造纸废液在一定条件下COD的吸附效率可达61.5%，吸附容量为549.3mg COD/g[78]。

黏土类吸附剂的原料丰富，经过改性后吸附性能较好，是一种很有前途的吸附剂。目前黏土类吸附剂的研究多限于试验室范围。廉价、高效黏土吸附剂产品的开发和工业化生产以及吸附剂在废水处理中的工业化应用研究是以后研究的重点，黏土吸附剂的使用后废弃物的处置问题也应予以考虑。

1.1.4 高分子吸附剂

常用的高分子吸附剂主要包括吸附树脂、离子交换树脂、离子交换纤维以及壳聚糖及其衍生物等。

吸附树脂是一种不带功能基而具有优良孔结构的交联立体网络结构的耐高温、不溶性的高分子合成材料。其吸附性能是通过其多孔表面上活性尖端的范德华力来实现的。CH-101大孔树脂对甲苯硝化废水中COD_{Cr}和总酚的去除率分别达80.7%和99.5%[79]。CHA-111树脂对硝基苯和硝基氯苯生产废水的吸附效果良好[80]。CHA-11[81]型树脂对丙烯酸酯生产废水中以对苯二酚为主的有机物的工作吸附容量为265～270mg/mL湿树脂。大分子网状树脂XAD-4



和 XAD-7 对溶液中苯酚和 4-氯苯酚的吸附研究表明，对 4-氯苯酚的吸附效果较好[82]。离子交换纤维是一种新型的吸附材料，具有发达的比表面积。由于是以天然纤维素为基体，成本低，且有良好的亲水性和多孔结构，吸附速度快。聚乙烯醇阴离子交换纤维对亚硝酸根的饱和吸附量为 1.7mmol/g[83]。对酸性橙Ⅱ染料的饱和吸附容量为 186mg/g[84]。离子交换树脂包括阳离子交换树脂、阴离子交换树脂、螯合树脂等。其中螯合树脂是以交联聚合物为骨架，连接有螯合基团，对环境中重金属的选择性更强，S. Rengaraj 等[85]用两种阳离子交换树脂 IRN77 和 SKN1 吸附水溶液中的铬，吸附容量分别为 35.38mg/g和 46.34mg/g。

壳聚糖是天然多糖甲壳素的脱乙酰基产物。壳聚糖分子链中具有大量的游离氨基，在一定条件下，能够表现出良好的阳离子型吸附剂的性质。研究表明，壳聚糖对水中的多种重金属离子，如 Cu^{2+}、Cr^{3+}、Cd^{2+}、Ni^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Hg^{2+} 等有较好的吸附性能[86]。对水中的染料酸性红 A 和酸性湖蓝 V，壳聚糖吸附回收率可达 95%以上[87]。王宁等[88]采用甲壳多聚糖废水净化剂处理肌醇废水可达标。花蓓等[89]研究发现壳聚糖对啤酒废水中的蛋白质、糖分和 Fe^{3+} 有明显的吸附效果。

高分子吸附树脂、离子交换树脂的吸附性能好、选择性强，再生容易，是一类重要的吸附剂，但价格较高。离子交换纤维、壳聚糖等作为新型高效吸附剂，有着良好的发展前景。

1.1.5 其他吸附剂

除以上吸附剂外，目前研究较多的还有用工业废弃物制备的无机吸附剂、复合吸附剂以及超细及纳米吸附剂等。

炼钢炉渣是钢铁生产过程中产生的一种废弃物，其主要成分为 SiO_2、CaO、MgO 和 FeO 等。研究表明，以炼钢炉渣制备的吸附剂对溶液中的重金属离子如 Ni^{2+}、Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 等有较好的吸附性能[90,91]。处理含铬废水产生的废弃物——Fe^{3+}/Cr^{3+} 氢氧化物经处理后可作为吸附剂处理水溶液中的 Hg^{2+}[92]。铝加工业的废弃物——红泥经处理后对于废水中的刚果红染料、水溶液中的砷（As）、Pb^{2+} 和 Cr^{6+} 都有较好的吸附效果[93~95]；A. M. Raichur 等[96]用几种稀土氧化物的混合物吸附处理合成溶液中的 F^-，吸附量可达 12.5mg/g。J. S. Lee 等[97]采用溶胶-凝胶法制备的有机-陶瓷吸附剂对水溶液中 Cd^{2+}、Hg^{2+} 的吸附量分别为 222mg/g 和 1284mg/g，该吸附剂有好的机械强度、热稳定性和化学稳定性。俄罗斯研究者将超细微材料经过成型、热加工和扩散处理制得吸附活性复合材料[98]。Abbas Khaleel 等[99]研究表明，纳米晶体 MgO、CaO 和 Al_2O_3 由于具有高的表面活性和高的比表面积，对空气中典型污染物（乙醛、丙酮、苯甲醛、二甲胺等）比常用的高比表面积活性炭有

更强的吸附能力，而且其破坏性吸附能力大于物理吸附。吸附机理以多层离解吸附为主，长时间暴露在空气中对其吸附性能无不利影响。G. P. Bogatyreva等[100]的研究表明，合成的亚微米级和纳米级金刚石粉末对氮气、重金属离子、水蒸气都有较高的吸附能力，且易再生。

以上各种吸附剂尽管研究报道较少，但这些吸附剂的研究却会给吸附剂的研究开发提供新的思路。特别是超细吸附材料和纳米粉体所表现出的良好的吸附性能，为开发吸附剂的制备新工艺以及制备高性能的超细及纳米吸附剂提供依据，也将为吸附剂的研究开发开辟新的领域。

1.2 粉煤灰及其资源化利用

1.2.1 粉煤灰的来源和性质

粉煤灰是火力发电厂的煤粉经过燃烧之后排出的一种工业固体废弃物，是具有火山灰活性的微细粉末，磨成一定细度的煤粉在煤粉炉中经过1100～1500℃的高温悬浮燃烧之后，原煤中黏土质矿物发生分解、氧化、熔融等变化，在表面张力的作用下形成的细小的液滴，在排出炉外时，经急速冷却形成粒径为0.1～380μm的玻璃质微细球形颗粒。这些颗粒同未被燃烧的可燃物一起由除尘器收集[101]，或者由水流管道排放到储灰厂。

(1) 粉煤灰的矿物组成　粉煤灰中的矿物相以玻璃质微珠为主，其次为结晶相，主要结晶相为莫来石、磁铁矿、赤铁矿、石英、方解石等。玻璃相是粉煤灰的主要结晶相，粉煤灰玻璃质微珠及多孔体均以玻璃体为主，玻璃体含量为50%～80%，玻璃体在高温煅烧中储存了较高的化学内能，是粉煤灰活性的来源。

粉煤灰中的石英主要来源于煤燃烧过程中未来得及与其他无机物化合的石英颗粒，因此称其为继承性矿物。石英性质稳定，在很高温度下也难以熔融，当温度升高时仅表现为结构的转变。不同种类煤的粉煤灰中石英含量没有很大差异。

莫来石是Al过饱和的Al-Si酸盐在极高的温度下形成的产物，因此被称为生成矿物。莫来石含有很高比例的Al_2O_3，这种Al_2O_3不会参与胶凝反应。低钙粉煤灰中的Al_2O_3主要是莫来石的晶体相，低钙高铝粉煤灰中含有2%～20%的莫来石，而高钙粉煤灰中的莫来石一般不超过60%[102]。

粉煤灰中的磁铁矿是以纯的Fe_3O_4形式存在，如果是尖晶石铁酸盐，则Al、Mg和Ti可能会取代Fe，所有粉煤灰中磁铁矿含量都比较接近，尖晶石铁酸盐、赤铁矿在所有粉煤灰中都能测出，赤铁矿通常在低钙粉煤灰中较多，



而高钙粉煤灰中则比较低。粉煤灰的矿物组成是粉煤灰品质的重要指标，决定粉煤灰的化学成分。

（2）粉煤灰的化学组成　粉煤灰为球形或微珠的集合体。粉煤灰的主要化学成分是 SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、Fe_3O_4 等，它们主要占 80%以上。其他成分有 CaO、MgO、SO_2、Na_2O、K_2O 和未燃尽炭等。这些成分的含量并不是一成不变的，由于母煤煤质的种类、燃烧锅炉型号、煤的燃烧温度、锅炉的操作熟练程度、灰分熔点、煤燃烧充分程度、收尘设备连接方式、收尘设备运行状况等造成粉煤灰的微观形态及显微成分的不同。粉煤灰中常量组分的赋存状态如下：SiO_2 是玻璃体的主要成分，也是形成水化硅酸盐胶凝体的主要来源。Al_2O_3 也是玻璃体的主要成分，其含量对粉煤灰的物相影响较大，高铝粉煤灰常引起玻璃相的降低，使活性减少。粉煤灰中 CaO 含量一般较低。CaO 含量超过 10%的粉煤灰称为高钙粉煤灰，而低于 10%的粉煤灰称为低钙粉煤灰，高钙粉煤灰本身具有一定的水硬性。Fe 是粉煤灰中的惰性组分，多出现在结晶相中，但在高温过程中也形成较多的玻璃体。粉煤灰中有少量的 MgO、Na_2O、K_2O 等一般赋存于玻璃相中。粉煤灰的烧失量主要是未燃尽炭。

（3）粉煤灰的物理性质　粉煤灰的物理性质是化学成分和矿物组成的宏观反应。

① 粉煤灰颗粒的外观　一般用肉眼看到粉煤灰为灰色的粉末状物质。粉煤灰的颜色与 Fe_2O_3、CaO、残留炭含量和细度有关，Fe_2O_3 及残留炭含量越高，粉煤灰颜色越深，粗粒所占比例越多，反之颜色则越浅。

② 粉煤灰的密度　粉煤灰中各种颗粒密度差异非常大，我国粉煤灰的密度范围在 1.77～2.43g/cm^3，平均为 2.08g/cm^3。通常影响粉煤灰密度最主要的因素为 CaO 的含量。低钙粉煤灰密度通常较低，而且变化范围比较大。粉煤灰的堆积密度与粉煤灰中的颗粒级配、密度、形态以及粉煤灰的含水率有关。我国粉煤灰的堆积密度统计值范围在 516～1070kg/m^3 之间。

③ 粉煤灰的细度　粉煤灰作为副产品具有利用价值，很大程度上是因为粉煤灰是很细的颗粒，具有很大的比表面积，因此细度是粉煤灰非常重要的性能指标。粉煤灰中的颗粒粒径主要分布在 5～300μm 的范围内。粉煤灰的细度与 CaO 的含量关系比较大，通常高钙粉煤灰的比较细。粉煤灰的细度通常采用一定孔径的筛余量表示，也有用比表面积来表示的，这两种指标只能给出粉煤灰整体的细度，而粒径分布曲线反映的粉煤灰的粒径分布情况可以更为准确地反映粉煤灰的化学反应速度、需水量以及工作性能等。

④ 其他物理性质　粉煤灰还有其他重要的物理性质，如在工程上经常要用到的需水性、抗压强度比、体积安定性、土工特性等；做建材要用到的导电性、均匀性、热学性质、高温性质等；粉煤灰还具有磁性等特殊的性质。

（4）粉煤灰的活性　粉煤灰的活性，也称为火山灰活性，指粉煤灰能够与

石灰生成具有胶凝性能的水化物。粉煤灰本身没有或略有水硬胶凝性能，但在水分存在，特别是在水热处理蒸压养护条件下，能与氢氧化钙等碱性物质发生反应，生成水硬胶凝性能化合物。粉煤灰与石灰反应分三个阶段，即表面接触反应生成 C—S—H 层阶段；Ca^{2+} 吸收能量扩散渗透，表层的 C—S—H 等晶体缓慢生长的平缓阶段；Ca^{2+} 经过渗透扩散与内层活性 SiO_2 反应，生成 C—S—H 的结束阶段。

粉煤灰活性与粉煤灰化学成分、玻璃体含量、细度、燃烧条件、收集方式等因素有关。一般二氧化硅含水量高，燃烧温度高，玻璃体含量多，含碳量低的粉煤灰活性高[103]。粉煤灰的活性大小不是一成不变的，它可以通过人工手段激活。主要用以下方法改性。

① 机械磨细法　机械磨细对提高粉煤灰（特别是颗粒粗大的粉煤灰）的活性非常有效。通过磨细，一方面粉碎粗大多孔的玻璃体，解除玻璃颗粒粘结，改善表面特性，减少摩擦，提高物理活性；另一方面，粗大玻璃体尤其是多孔颗粒粘连的破坏，破坏了玻璃体表明坚固的保护膜，使内部可溶性 SiO_2、Al_2O_3 溶出，断键增多，比表面积增大，反应接触面增加，活化组分增加，粉煤灰化学活性提高[104]。

② 水热合成法　粉煤灰是在高温流态化条件下产生的，其传热传质过程异常迅速，在很短时间（约 2～3s）内被加热至 1100～1300℃或更高温度，液相出现，在表面张力作用下收缩成球形液滴，结构迅速密化，同时相互粘结成较大颗粒，在收集过程又由于迅速冷却，液相来不及结晶而保持无定型态（仅有微小莫来石固溶在其中），这种保持高温液相结构排列方式的介稳结构，内能结构处于近程有序，远程无序，常温下对水很稳定，不能被溶解（无定型态 SiO_2 是可溶的）。但在水热条件下，无规则网络被激活，水就可直接破坏网络结构，并随温度升高，破坏作用加强。水热合成后，网络硅铝变成活性硅铝溶于水中。

③ 碱性激发法　碱类物质对硅酸盐玻璃网络具有直接的破坏作用，所以碱溶液对粉煤灰具有较强的作用，即碱性激发[105]。影响粉煤灰碱性激发的因素很多，其中起主要作用的有：碱的种类和 pH 值、温度、粉煤灰结构与表面状态等。一般来说，碱性越强，pH 值越高，温度越高，碱激发作用越强；而网络聚合度高，网络连接程度越高，破坏网络需要能量越大，碱激发作用越困难，需要时间越长。在水处理的应用中，粉煤灰多用酸或碱来改性。总之，只要能瓦解粉煤灰结构，释放内部可溶性 SiO_2、Al_2O_3，将网络高聚体解聚成低聚度硅铝酸（盐）胶体物，就能提高粉煤灰的活性。

1.2.2 粉煤灰资源化利用现状

据有关资料显示，全世界煤的年总消耗量为 42.26 亿吨，燃煤电厂粉煤灰



的年排放量达 2.9 亿吨。我国每年消耗煤量约 11.06 亿吨，粉煤灰的年排放量达 1 亿余吨。即使在电厂节能效率不断提高的情况下，到 2020 年，我国粉煤灰的年总排放量也将是现在的 3 倍左右，加上目前我国已有的 20 亿吨粉煤灰累积堆存量，总的堆存量将会达到 30 多亿吨。如此大量的粉煤灰若不妥善处置，不仅会占用大片农田，产生的扬尘严重污染大气，而且在堆放地也会由于淋滤作用浸污地下水系，其灰浆排放到江河湖泊，污染阻塞河道，直接影响到水生物的生长，破坏生态平衡。目前，国外粉煤灰的利用率分别为英国 46.2%、德国 65%、法国 75%、日本 100%，利用率较高且应用范围也较广泛。我国粉煤灰的利用率仅在 30%～40%之间，主要用于建筑制砖、水泥原料、路基材料、土壤改良剂等低附加值利用，且利用率较低，远赶不上每年粉煤灰的新增速度，仍有大量需要开发利用。如何将粉煤灰资源化综合利用，是环境科学领域研究的重要课题。

1.2.3 粉煤灰吸附剂及其研究进展

近年来，粉煤灰的环保利用价值正日益受到重视。粉煤灰具有多孔结构，孔隙率一般为 60%～75%，比表面积很大，具有较强的吸附能力。根据粉煤灰良好的吸附性能，将粉煤灰和其改性产物以及用粉煤灰制备廉价高效吸附剂用于处理废水的污染物质一直是研究的热点，也是探索粉煤灰高附加值资源化利用的主要途径之一。这方面的研究目前主要集中体现在以下几个方面。

1.2.3.1 粉煤灰及其改性产品的吸附性能研究，探索提高粉煤灰吸附性能的途径，进一步拓宽粉煤灰处理废水和废气的应用范围和领域

粉煤灰可用于吸附去除空气中的气态污染物质。王淑勤等[106]改性活化了 8 种粉煤灰，考察了各种因素对甲醛吸附效率的影响。用亚硫酸氢钠和碳酸钠改性的粉煤灰对甲醛的吸附效率达 60%。魏先勋等[107]用改性粉煤灰处理低浓度二氧化硫的效果优于市售一级活性炭。粉煤灰对水溶液中的多种污染物质均有较好的吸附性能。阎存仙等[108]研究了粉煤灰对水中磷的吸附性能，去除率最高可达 99%以上。于晓彩等[109]在常温下用 HCl：H_2SO_4=1：1 的混酸改性粉煤灰对含非离子表面活性剂废水的去除率达 97.04%，用 CaO 溶液改性粉煤灰对含阴、阳离子表面活性剂废水的去除率也分别达 95.55%和 98.26%。Julia Ayala 等[110]研究表明粉煤灰是一种有效的 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 吸附剂。Chih-HuangWeng 等[111]研究了 Zn^{2+} 在粉煤灰上的吸附性能，Zn^{2+} 的吸附量为 1.04×10^{-6}～1.15×10^{-5} mol/g。Heechan Cho 等[112]通过粉煤灰对水溶液中 Zn^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}、Cu^{2+} 的去除性能研究表明粉煤灰是一种处理非强酸性重金属废水的廉价吸附剂。I. J. Alinnor[113]考察了不同条件下粉煤灰对水溶液中 Pb^{2+}、Cu^{2+} 的吸附性能。当 pH=4～12 时，随 pH 的增加吸附量增加，温度降低，吸附量增加。Belgin Bayat 等[114,115]比较了两种土耳其粉煤灰对水溶

液中重金属离子的吸附性能，结果均为 $Zn^{2+}>Cu^{2+}>Ni^{2+}$，两种粉煤灰对 Cd^{2+} 吸附量大于 Cr^{6+}，CaO 含量是影响吸附的重要因素。Chien-JungLin 等[116]在实验室制备了不同碳和矿物质含量的粉煤灰并研究其对溶液中 Cu^{2+} 的吸附和沉淀性能。粉煤灰的比表面积随着碳含量呈线性增加。彭荣华等[117]在热电厂粉煤灰中加入一定量的硫铁矿烧渣和适量的固体 NaCl，在 90℃下用硫酸废液搅拌浸取 2.5h 后在 300℃下焙制，得到的改性粉煤灰对电镀废水中 Cr^{6+}、Pb^{2+}、Cu^{2+}、Cd^{2+} 的去除率达 97.5%以上。Manickam Matheswaran[118]等研究用粉煤灰去除水溶液中的橘红 R。粉煤灰量增加时，去除率相应增加，浓度低时吸附率较高。Pavel Janoš 等[119]研究证明褐煤粉煤灰对水中的酸性和碱性染料都有较好的去除效果，吸附量为 $10^{-1}\sim10^{-3}$mmol/g。朱洪涛[120]采用添加熟石灰并升温活化的方法对粉煤灰进行改性，一定条件下脱色率可达 98%以上。Shaobin Wang 等[121]研究表明热处理降低了粉煤灰对亚甲蓝的吸附性能，而经过 HNO_3 处理的粉煤灰的亚甲蓝吸附量提高为 2.4×10^{-5}mol/g。曹先艳等[122]用聚二甲基二烯丙基氯化铵改性粉煤灰处理实际染料废水，得到较好的效果，处理后的粉煤灰可用于生产水泥。胡巧开等[123]研究表明粉煤灰对甲胺磷的吸附量达 7mg/g。肖羽堂等[124]用粉煤灰吸附处理染料中间体二硝基氯化苯废水，COD_{Cr} 和色度去除率都很高。Paul Vander Meeren 等[125]用粉煤灰吸附处理水中的 2,3,4-三氯联苯（TCB）和 2,2′,3,3′,4,5,6-七氯联苯，适当条件下的去除率达 97%。D. Batabyal 等[126]研究了用粉煤灰去除水溶液中的 2,4-二甲基苯酚。B. N. Estevinho 等[127]用粉煤灰吸附柱动态吸附 2,4-二氯苯酚和五氯苯酚，当起始浓度为 10μg/mL 时，去除率可达 99%以上。

以上可以看出，粉煤灰及其改性产品对气体污染物质和废水中的各种污染物质如重金属离子、有机染料、难降解有机物等均具有一定的吸附性能。对粉煤灰进行改性处理，在一定程度上可以提高粉煤灰吸附性能。粉煤灰可以作为廉价广普吸附剂或制备廉价、高效吸附剂的理想原料。由于粉煤灰本身为粉末状，加之吸附性能不够理想，难以满足工业化利用的要求，粉煤灰改性在一定程度上增加了其吸附性能，但未改变其原有的粉末状态，难以装柱运行，也限制了其工业化利用。

1.2.3.2　粉煤灰制备颗粒吸附剂

粉煤灰制备吸附剂是粉煤灰综合利用的重要研究方向。李国斌[128]以电厂粉煤灰炭为基础原料，采用煤焦油、沥青作为黏结剂，水蒸气为活化介质，制造活性炭。所制活性炭的强度达 87%、碘值为 725mg/g、亚甲基蓝吸附值为 139mg/g、比表面积 1035m²/g，可用于有机溶剂的回收、空气与水的净化及作催化剂载体。杨家玲等[129]将粉煤灰在 HCl 溶液中浸泡、水洗后抽滤，将其加入 $MgCl_2$、$Al_2(SO_4)_2$ 的饱和溶液中，调节 pH 值，然后静置、抽滤，烘



干、碾碎得粉煤灰复合吸附剂，一定条件下对含氟废水的去除率可达 90%以上。李尉卿等[130]利用 Na_2SO_4-CaO 及 Na_2SO_4 为激发剂，以高压蒸汽为活化剂，制作了块状和粒状活性粉煤灰吸附剂，研究其吸附性能，并用于工业化生产和污水处理工程。徐岩等[131]研究粉煤灰在 373～400K 温度范围内，在乙胺和水的蒸汽相中自转变合成了纯度、结晶度均较高的粉煤灰吸附剂的过程，并对其吸附性能做了初步研究。王晓钧等[132]研究了以粉煤灰为基质，水泥为主要黏结剂制备多孔吸附剂的工艺参数及其对吸附性能的影响。陈珏等[133]以电厂粉煤灰和普通黏土为主要原料，与外加掺合剂混合，烧结制备颗粒状的粉煤灰质吸附材料。尚洪山等[134]采用固态化学反应的方法，制备了碱性分子筛 $Na_8(AlSiO_4)_6 \cdot (OH)_2 \cdot 2H_2O$。在 300℃，得到了一类无定形硅铝钠高效脱硫剂（FA-NSA）。Keat Teong Lee 等[135]将氧化钙和粉煤灰分别加入蒸馏水中加热后过滤分离、干燥、筛分合成粉末状粉煤灰吸附剂，用于去除烟道气中 SO_2，取得了好的效果。Begoña Rubio 等[136]通过机械筛分粉煤灰得到富炭组分，经过 HCl 和 HF 去除其中的矿物组分后在 900℃活化得到活性炭，研究其对 NO 的去除效果。Shaobin Wang 等[137]从粉煤灰中分离出了未燃尽炭吸附水溶液中的碱性染料若丹明 B。当温度为 30℃、40℃和 50℃时，吸附量分别可达 9.7×10^{-5}mol/g、1.14×10^{-4}mol/g 和 1.5×10^{-4}mol/g。

以粉煤灰为原料合成颗粒吸附剂，改变了原来的粉末状态，为其工业化利用创造了条件，但却在一定程度上降低了其吸附容量，达不到理想的吸附性能，也难以达到其工业化利用的目的。

1.2.3.3 粉煤灰合成沸石

粉煤灰中的主要组分为 SiO_2 和 Al_2O_3，是合成沸石的理想原料。以粉煤灰为原料合成沸石，可以大大改善粉煤灰的吸附性能。李方文等[138]采用煅烧-碱溶法制得类沸石吸附剂，比表面积为 112.6m²/g、孔隙率为 83.1%，分别是改性前的 40.22 倍和 1.67 倍。该吸附剂对浓度为 200mg/L 的模拟含铅废水的去除率为 84.87%，吸附容量为 33.94mg/g，是改性前的 31.13 倍和 31.42 倍，效果优于市售一级活性炭。用 0.1mol/L 的 HCl 溶液和饱和 NaCl 溶液再生，解吸率达到了 98%以上。郭永龙等[139]利用粉煤灰合成沸石对 Cu^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}的模拟水样的吸附容量分别为 9.56mg/g、0.89mg/g 和 0.25mg/g。汪飞等[140]通过碱性介质中的水热反应，由粉煤灰合成了单一沸石矿物种的 NaP1 型沸石。NaP1 型粉煤灰沸石的阳离子交换容量达 213mol/kg，比表面积达 29m²/g，分别比粉煤灰高约 100 倍和 26 倍。G. Steenbruggen 等[141]在不同实验条件下制备了沸石 NaP1、沸石 K-G 和沸石 ZK19。通过沸石化过程，粉煤灰的离子交换能力由 0.02meq/g 增加到约 2.4meq/g。Shaobin Wang 等[142]将粉煤灰改性合成沸石，一定条件下改性产品对亚甲蓝的吸附量可达 5×10^{-5}mol/g，对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率为 30%～90%。Emilia Otal 等[143]通

过静态和动态试验研究了商品沸石、合成沸石和残渣沸石化粉煤灰对垃圾沥出液和养猪场废液中 BOD、COD、铵、总氮、磷和金属组分的吸附性能。沸石化粉煤灰对沥出液中氮、磷有很高的去除率。K. S. Hui 等[144]研究了 Co^{2+}、Cr^{3+}、Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的混合离子在以粉煤灰为原料制备的纯削边沸石、商品 4A 沸石以及粉煤灰残留物上的吸附过程和选择性次序，合成沸石和商品 4A 沸石对金属离子的吸附顺序为 $Cu^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$。Shaobin Wang 等[145]采用固态反应法将粉煤灰用不同比例 NaOH 在不同温度下处理 1h 熔融，后在室温下冷却。经过水洗、抽滤分离、干燥得到无定型铝硅酸盐吸附剂。反应温度和 Na：FA 越高，吸附剂性能越好。粉煤灰合成吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附性能好于原粉煤灰和天然沸石，其吸附量分别为 92mg/g、0.1mg/g 和 3.5mg/g。Ryo Moriyama[146]提出了一种将粉煤灰转化为人工沸石的新工艺，包括高温、加压处理和脱水过程，所制备的沸石具有较高的离子交换性能。

粉煤灰合成沸石在一定程度上改变了粉煤灰的结构、显著改善了粉煤灰的吸附性能，是粉煤灰资源化利用的新途径。目前存在的主要问题是由于粉煤灰是原煤经过高温燃烧后产生的，粉煤灰中的 Al_2O_3 及 SiO_2 是呈玻璃态 $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$形式存在，打开 Si—Al 键需要的化学试剂量大，工艺条件较苛刻，通常采用较高的温度和较高的压力或熔融等复杂工艺，增加了成本，限制了其应用。如何激活粉煤灰的活性，是粉煤灰合成沸石和制备廉价、高效吸附剂急需解决的关键问题。

1.3 纳米 TiO_2 光催化剂及其改性

纳米 TiO_2 的光催化性能自 1972 年被发现以来，就成为人们关注的热点之一[147]。它以其稳定性好、光催化效率高、无二次污染的特点，成为一种新型的、迅速发展的高效光谱催化剂，应用前景广阔。但是由于 TiO_2 光催化剂的禁带宽度为 3.2eV，只能利用波长小于 387.5nm 的太阳光，这些太阳光能仅占太阳光强的 3%～5%[148]，其光响应范围窄、光生电子和空穴易发生复合，光量子效率低，这些都限制了纳米 TiO_2 光催化材料的实际应用和发展[149]。研究发现通过对纳米 TiO_2 进行改性，可以拓展其可见光的响应范围，抑制 TiO_2 光生电子-空穴对的复合，提高 TiO_2 的光催化活性，这对纳米 TiO_2 的工业化利用有着重要意义。

1.3.1 纳米 TiO_2 光催化机理

锐钛型 TiO_2 的禁带宽度为 3.2 eV（锐钛矿），当它吸收了波长小于或等



于 387.5nm 的光子后，价带电子被激发到导带形成空穴-电子对，同时在价带上产生带负电的高活性电子，带正电的空穴由于半导体能带的不连续性，电子和空穴的寿命较长。在电场的作用下，电子与空穴发生分离，迁移到粒子表面的不同位置。它们能够在电场的作用下或通过扩散的方式运动，与吸附在半导体催化剂粒子表面上的物质发生氧化或还原反应，或者被表面晶格捕获，也可能直接复合[150]。热力学理论表明，分布在表面的空穴 h^+ 可以将吸附在 TiO_2 表面的 OH^- 和 H_2O 分子氧化成 · OH 自由基。· OH 自由基的氧化能力是水体存在氧化剂中最强的，能氧化大部分的有机污染物及部分无机污染物，将其最终降解为二氧化碳和水等无害物质，而且 · OH 自由基对反应物几乎无选择性，因而在光催化氧化中起着决定性的作用。TiO_2 表面高活性的电子 e^- 具有很强的还原能力，使空气的 O_2 还原，其反应过程见图 1.1。

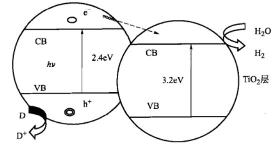


图 1.1　纳米 TiO_2 光催化机理

1.3.2　纳米 TiO_2 的改性

(1) TiO_2 的表面光敏化　延伸 TiO_2 的激发波长范围，提高长波辐射光子利用率，是提高 TiO_2 光量子效率的主要研究内容之一。光敏化是延伸 TiO_2 激发波长范围的主要途径。它主要利用 TiO_2 对光活性物质的强吸附作用，通过添加适当光活性敏化剂，使其吸附于 TiO_2 表面。有效的光敏化要求在保证光活性分子吸附的前提下，光活性物质的激发态的电位应与 TiO_2 的导带电位相匹配。由于激发态染料分子寿命较短，所以敏化剂与半导体表面紧密结合才能实现电子有效转移。为增强电子转移效果，人们研发了许多方法，如敏化剂在 TiO_2 表面的固定化及光敏剂-改性聚合物对 TiO_2 的修饰。

已见报道的敏化剂包括贵金属化的复合化合物如 Ru 及 Pd、Pt、Rh、Au 的氯化物及各种有机染料包括叶绿酸、曙红、酞菁、紫菜碱、玫瑰红等[151,152]。Sun Aihua 等[153]进行了磺化金属酞菁在半导体 TiO_2 的存在下被紫外光或可见光照射降解研究。结果发现当 TiO_2 被金属酞菁修饰而成的复合催化剂直接暴露在太阳光下，将会导致复合催化剂逐渐褪色，从而影响催化剂

的色度和光催化反应活性。因而可以通过选择金属酞菁类感光剂来改善电子在半导体表面的转移和提高复合催化剂的光稳定性。

（2）TiO_2 的金属离子掺杂　在纳米 TiO_2 中掺杂大粒径金属离子可引发纳米晶出现晶格畸变，在纳米晶格内部及表面形成缺陷或氧空位作为电子捕获陷阱，从而分离电子-空穴，达到提高光量子效率的目的。

有激光闪光光解试验表明，Fe^{3+} 掺杂的激发载流子寿命由原来的 200μs 增至 50ms，另外，某些金属离子的掺入还可以扩展 TiO_2 光吸收波长的范围[154,155]。如 Choi 等[156]研究了 21 种过渡金属离子掺杂剂对 TiO_2 的光催化活性的影响，结果表明：Fe^{3+}、Mo^{5+}、Re^{3+}、Ru^{3+}、V^{4+}、Rh^{3+} 等能提高 TiO_2 光催化活性，以 Fe^{3+} 效果最佳。另外，不同掺杂过渡金属离子降解同一废水的活性不同，如 Shiva Kumar 和 Auen P. Davis 在研究硝基苯的氧化反应时，加入 Cu^{2+} 反应速度提高了 80%，比掺杂 Fe^{3+} 的活性高[157]。Grzybowska B[158]等系统地研究了 Ca^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+} 和 W^{6+} 掺杂锐钛矿型 TiO_2 物理化学性能和光催化活性。Di Paola A[159]则研究了过渡金属离子（Co、Cr、Cu、Fe、Mo、V 和 W）对多晶 TiO_2 光催化性能的影响，通过降解安息香酸和硝基酚表明，Co 掺杂 TiO_2 粉末比纯 TiO_2 具有更高的活性，W/TiO_2 降解安息香酸和硝基酚的效果最好。

除了上述掺杂过渡金属离子外，掺杂稀土金属离子也可以提高 TiO_2 的光催化性能。王晓林[160]系统研究了 13 种金属离子掺杂 TiO_2 粉末的掺杂机理，提出了掺杂离子和 TiO_2 之间的相互作用模型，从化学性质（掺杂离子的种类、掺杂浓度、离子半径、离子价态、离子电荷、离子稳定氧化态的电子亲和势以及氧化物的生成焓）以及物相分析、光谱分析、缺陷分析等方面研究了掺杂离子及离子掺杂浓度对 TiO_2 半导体光催化材料降解甲基橙脱色的影响。V^{5+}、La^{3+}、W^{6+}、Fe^{3+}、Ni^{2+}、Ag^{+} 等离子的掺杂明显地提高了 TiO_2 的光催化活性，而 Cr^{3+}、Al^{3+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、Cu^{2+}、Co^{2+} 的掺杂对 TiO_2 光催化活性的影响不大，Mn^{2+} 则在一定程度上降低了 TiO_2 光催化降解甲基橙的脱色率。

（3）TiO_2 的非金属掺杂　相对于金属离子掺杂的研究，非金属离子掺杂的研究起步较晚，主要集中在周期表中氧附近的元素，如：B、C、N、F 等。非金属元素的掺杂一般是在 TiO_2 中引入晶格氧空位，或部分氧空位被非金属元素取代，形成 $TiO_{2-x}A_x$（A 代表非金属元素）晶体，使 TiO_2 的禁带窄化，从而扩宽辐射光的响应范围[161]。

TiO_2 的非金属掺杂一般包括 N 掺杂、C 掺杂、F 掺杂、Cl 掺杂、Br 掺杂和 S 掺杂等。Li[162]等还通过溅射法制备了氟掺杂的 TiO_2 粉末，由于氟的掺杂在 TiO_2 表面产生了氧空位，在可见光下降解乙醛，其活性明显高于商业粉 P-25。Yu 等[163]在 NH_4F-H_2O 的溶液中水解异丙醇钛制备掺杂 F 的锐钛型纳



米 TiO_2。实验结果发现 F 的掺入增强了 TiO_2 在可见光区的吸收，且随着 F 含量的增加，不仅可阻止板钛矿相的形成，而且还可阻止锐钛矿向金红石相的转变。当 F/Ti=0.5%～3%（原子分数）时，经 500℃处理的 F/TiO_2 样品在紫外光下降解丙酮的活能高于 P-25。唐玉朝等[164]用钛酸四丁酯水解沉淀法制备出 N 掺杂纳米 TiO_2 光催化剂，催化剂对 550nm 以下的可见光具有非常显著的吸收，以苯酚为模拟污染物的光催化降解实验结果表明，N 掺杂纳米 TiO_2 光催化剂具有显著的可见光活性。

（4）TiO_2 的贵金属沉积　贵金属修饰 TiO_2 是通过改变体系中的电子分布，影响 TiO_2 的表面性质，进而改善其光催化活性。贵金属在半导体表面上的沉积是形成纳米级的原子簇，它通过改变体系中电子的分布实现对半导体的修饰。这是由于贵金属和 TiO_2 具有不同的费米能级，使用费米能级比二氧化钛低的金属掺杂，当两者接触时，电子就会不断地从 TiO_2 转移到金属，直至二者能级相同。在两者之间形成空间的电荷层中，金属表面获得过量的负电荷，TiO_2 表面上负电荷完全消失，从而大大提高光生电子运输到吸附氧的速率。另外，半导体的能带就将弯向表面生成损耗层，在金属-TiO_2 界面上形成能俘获电子的 Schottky 能垒[165]。

已经报道研究过的贵金属主要包括 VⅢ族的 Pt、Ag、Ir、Au、Ru、Pd、Rh 等贵金属，其中有关 Pt 的报道最多[166]，其次为 Pd、Ag。Pt 的改性效果最好，但成本较高；Ag 改性相对毒性较小，成本较低[167]。Facchin G 等采用溶胶-凝胶法在 TiO_2 担载 Pt，发现负载型 Pt/TiO_2 光催化剂比纯 TiO_2 有更好的光催化活性。Masakazu Anpo 指出，Pt/TiO_2 光催化活性更好的原因是它有效地促进电子和空穴分离[168]。侯亚奇等[169]采用 Ti 和 Ag 金属靶制备了 Ag/TiO_2 复合薄膜并研究了其光催化降解性能。结果表明 Ag/TiO_2 复合薄膜在可见光区段透射率比纯 TiO_2 薄膜有明显下降。同时，当 Ag 膜厚度较薄时（约 5nm），Ag/TiO_2 复合薄膜的光催化效率比纯 TiO_2 薄膜提高 2 倍。

（5）TiO_2 的半导体复合　TiO_2 的半导体复合本质上是另一种颗粒对 TiO_2 的修饰。通过半导体的相互复合提高系统的电荷分离效果，扩展 TiO_2 光谱响应范围，从而增加光反应产物和光催化效率。

TiO_2 的半导体复合最典型的是 CdS-TiO_2 体系。CdS 的带宽是 2.05eV，TiO_2 是 3.2eV，不能激发 TiO_2 的光对激发 CdS 可能就绰绰有余。这样 CdS 价带中的空穴在向 TiO_2 转移过程中，就会仍然保持在 CdS 内部。空穴和电子能自由地进行各自的氧化或还原反应。在用 CdS-TiO_2 还原甲基俘精酸酐时，量子效率接近于 1。在经历 355nm 激光辐射几纳秒后，CdS-TiO_2 的吸收带扩展到 550～750nm，而纯 TiO_2 是不可能在该区域有响应的[170]。但该类半导体复合催化剂在实际应用中，CdS 在水溶液中不稳定，容易被腐蚀而产生游离的 Cd^{2+}，导致光催化剂中毒失活[171]。Beata Z 等[172]成功制备了粒度在 8～



10nm 之间的 SnO_2-TiO_2 胶体，这种 SnO_2-TiO_2 胶体可以氧化 I^- 和 SCN^-。尚华美等[173]通过旋转涂膜工艺在玻璃表面制备了 Cd 复合 TiO_2 薄膜，通过对甲基橙光催化降解实验，发现了 CdS 复合量为 45%时，光催化降解效率明显高于单纯使用 TiO_2 薄膜。Ho 等[174]利用超声驱动法合成了 CdSe 敏化的 TiO_2，并考察了其在可见光条件下的光催化行为。结果表明在可见光的激发下，CdSe/TiO_2 降解 4-氯酚的光催化活性比单纯的 TiO_2 和 CdSe 更高一些，作为感光剂的 CdSe 不仅拓展了 TiO_2 的可见光响应范围，而且减少了电子-空穴的再复合。

(6) 超强酸化　增强催化剂表面酸性是提高光催化效率的一条新途径。超强酸酸化 TiO_2 有两方面作用[175]：

① 使 TiO_2 结构明显改善，表现为抑制了锐钛矿相向金红石的转变、晶粒尺寸变小，比表面积增大、表面氧空位增加。晶粒尺寸变小使光生空穴和电子的氧化-还原能级增大，表面缺陷位增加导致催化剂对 O_2 的吸附能力增强，有效地降低了光生电子和空穴的复合概率，提高了光量子效率。

② TiO_2 表面由于受 SO_4^{2-}（超强酸）诱导，相邻的 L 酸中心和 B 酸中心由于集团协同作用形成了新的超强酸中心，这种协同作用显著增强了催化剂表面酸性，增大表面 O_2 吸附量，促进光生电子和空穴的分离及界面电荷的转移，延长电子-空穴对的寿命，这是 SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂具有优异的光催化氧化活性、高的稳定性及抗湿性的重要原因。

(7) 表面螯合及衍生作用　表面衍生作用及金属氧化物在 TiO_2 表面的螯合可进一步改善界面电子传递效果，进而影响 TiO_2 光催化活性。如螯合在 TiO_2 表面的钴四黄酞花菁可有效延长光生电子-空穴的复合时间。含硫化合物、OH^-、EDTA 等螯合剂能造成光催化剂 TiO_2 导带向更负方向移动[176]。有研究表明，在非水溶液中氧化 2-甲基苯乙烯时，正辛基衍生 TiO_2 光催化效率较原料 TiO_2 催化活性大幅度提高，其主要原因是衍生增加了 2-甲基苯乙烯在 TiO_2 上的吸附。

1.4　研究内容和技术路线

1.4.1　研究内容

针对国内外关于粉煤灰应用、改性、制备颗粒吸附剂及合成沸石等研究中存在的问题，本书提出将粉煤灰进行超细激活处理，增加其反应活性，增加比表面积和表面反应活性，再以超细粉煤灰为原料，与碱溶液在常温、常压下反应进行沸石化处理。反应生成的黏结性物质和晶化过程将超细粉煤灰颗粒紧密



黏结复合在一起，经挤出成型，制备粉煤灰成型吸附剂，探索粉煤灰制备廉价、高效吸附剂新途径。这对粉煤灰资源化利用和环境污染治理有着重要的理论和实用价值。主要研究内容包括以下几个方面。

① 超细粉煤灰的制备和表征。将原料粉煤灰经过高能球磨得到不同粒度的超细粉煤灰，通过激光粒度、扫描电镜（SEM）、X射线衍射（XRD）等分析对超细粉煤灰进行表征。

② 超细粉煤灰的吸附性能和吸附机理研究。采用静态吸附实验研究超细粉煤灰模拟废水中典型有机染料亚甲基蓝（MB）和典型重金属离子[Cr(Ⅵ)]的吸附性能和吸附机理。研究吸附时间、吸附剂投加量、pH值、温度、起始浓度等因素对吸附效果的影响。确定吸附剂的吸附等温线、吸附动力学和热力学等相关理论参数。

③ 超细粉煤灰的改性剂吸附性能研究。采用不同的改性剂对超细粉煤灰进行化学改性，确定最佳改性剂。研究改性粉煤灰对水溶液中Cr(Ⅵ)的吸附性能和机理。

④ 粉煤灰成型吸附剂的制备和表征。以超细粉煤灰为原料，制备粉煤灰成型吸附剂，考察制备条件对粉煤灰成型吸附剂吸附性能的影响，通过正交实验确定最佳制备工艺，并以不同粒度和组成的粉煤灰为原料制备成型吸附剂。利用SEM、BET比表面积分析、XRD、FTIR等对吸附剂进行表征。

⑤ 粉煤灰成型吸附剂的吸附性能和机理研究。采用静态吸附实验研究所制备吸附剂对模拟废水中典型有机染料亚甲基蓝（MB）和典型重金属离子[Cr(Ⅵ)]的吸附性能和吸附机理。研究粉煤灰原料粒度、组成对吸附剂结构和吸附性能的影响。考察吸附时间、吸附剂投加量、pH值、温度、起始浓度等因素对吸附效果的影响。确定吸附剂的吸附等温线、吸附动力学和热力学等相关理论参数。

⑥ 动态吸附实验研究。利用自制吸附柱，研究成型吸附剂对模拟废水中MB和[Cr(Ⅵ)]的处理效果，探讨填料高度和吸附质浓度对吸附的影响，建立动态吸附模型，为吸附剂的工业化利用提供基础数据。

⑦ 粉煤灰成型吸附剂的脱附再生研究。对成型吸附剂采用超声波辐射进行再生实验研究。研究超声波作用时间、超声波功率和再生温度等因素对再生效果的影响。

⑧ 通过溶胶-凝胶法在成型吸附剂表面负载改性纳米TiO_2，制备N，Fe-TiO_2/BFFA-B光催化剂。研究可见光条件下，N，Fe-TiO_2/BFFA-B对亚甲基蓝的光降解效果。

1.4.2 技术路线

研究的技术路线见图1.2。



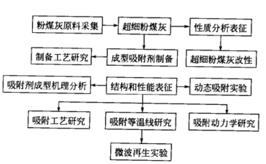
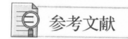


图 1.2　技术路线框图



参考文献

[1]　张双全. 国内外活性炭市场及新产品开发. 中国煤炭，1997，23 (2)：26-29.

[2]　袁晓红，姚源. 活性炭吸附剂的孔结构表征. 中国粉体技术，2000，6 (专辑)：190- 191.

[3]　K. S. Kim and H. C. Choi. Characteristics of adsorption of rice-hull activated carbon. Wat. Res.，1998，38 (4-5)：95-101.

[4]　Nagarethinam Kannan，Mariappan Meenakshi Sundaram. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue adsorption on various carbons a comparative study. Dyes and Pigments，2001，51：25-40.

[5]　Mohammed Ajmal，Akhtar Hussain Khan，Shamim Ahmad and Anees Ahmad. Role of sawdust in the removal of copper (Ⅱ) from industrial wastes. Wat. Res.，1998，32 (10)：3085-3091.

[6]　K. selvi，S. Pattabh，K. Kadirvelu. Removal of Cr(Ⅵ) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. Bioresource Technology. 2001，80：87-89.

[7]　Pauline Brown，I. Atly Jefcoat，Dana Parrish，Sarah Gill，Elizabeth Graham. Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. Advances in Environment Research，2001，4：19-29.

[8]　Vinod K. Gupta，Monika Gupta and Saurabh Sharma. Process development for removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste. Wat. Res.，2001，35 (5)：1125-1134.

[9]　V. Meshko，L. Markovska，M. Mincheva and E. Rodrigues. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. Wat. Res.，2001，35 (14)：3357-3366.

[10]　W. C. Tsai，C. Y. Chang，M. C. Lin，S. F. Chien，H. F. Sun，M. F. Hsieh. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by $ZnCl_2$ activation. Chemosphere，2001，45：51-58.

[11]　C. Namasivayam. R. Radhika，S. Suba. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste：coir pith. Waste Management，2001，21：381-387.

[12]　L. C. Morais，O. M. Freitas，E. P. Gonçalves，L. T. Vasconcelos and C. G.



Gonzáez Beça. Reactive dyes removal from waste water by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process. Wat. Res., 1999, 33 (4): 979-988.

[13] S. Rengaraj, Seung-Hyeon Moon, R. Sivabalan, B. Arabindoo, V. Murugesan. Agricultur- al solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. Waste Management, 2002, 22: 543-548.

[14] S. Rengaraj, Seung-Hyeon Moon, R. sivabalan, Banumathi Arabindoo, V. Murugesan. Removal of phenol from queous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste : rubber seed coat. Journal of Hazardous Materials, 2002, B89: 185-196.

[15] N. petrov, T. Budinova, M. Razvigorova, E. Ekinci, F. Yardim, V. Minkova. Preparation and characterization of carbon adsorbent from furfural. Carbon, 2000, 38: 2069-2075.

[16] Anupama Kumar, N. N. Rao, S. N. Kaul. Alkali-treated straw and insoluble straw xanthate as low cost adsorbents for heavy metal removal-preparation, characterization and application. Bioresource Technology, 2000, 71: 133-142.

[17] Dines Mohan, V. K. Gupta, S. K. Srivastava, S. Chander. Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste. Colloids and suefaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 177: 169-181.

[18] L. F. Calvo, M. Otero, A. Morán, A. I. García. Upgrading sewage sludges for adsorbent preparation by different treatments. Bioresource technology, 2001, 80: 143-148.

[19] 刘翠霞，邓昌量，徐海宁. 龙口褐煤对废水中 Cr（Ⅵ）的吸附与还原. 化工环保，1996，16（6）：337-341.

[20] Yuri I. Tarasevich. Porous structure and adsorption properties of natural porous coal. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 176: 267-272.

[21] 刘振学，张兆春. 活化长焰煤处理含钒废水的研究. 煤炭分析及利用，1993（4）36-38.

[22] Solmaz Karabulut, Abdülkerim Karabakan, Adil Denizli, Yürüm. Batch removal of copper（Ⅱ）and zinc（Ⅱ）from aqueous solutions with low-rank Turkish coals Separation and Purification Technology, 2000, 18: 177-184.

[23] T. Viraraghavan, Flor de Maria Alfaro. Adsorption of phenol from wastewater by peat fly ash and bentonite. Journal of Hazardous Materials, 1998, 57: 59-70.

[24] 余鑾扬，朱之培，陈丕亚，等. 用大同风化煤及其腐殖酸处理含镍、隔废水机理的考察. 华东化工学院学报，1983，1：119-124.

[25] J. Lakatos, S. D. Brown, C. E. Snape. Coals as sorbents for the removal and reduction of hexavalent chromium from aqueous waste streams. 2002, Fuel, 81: 691-698.

[26] 范广裕，骆文仪. 用磺化煤处理 TNT 废水的研究. 北京理工大学学报. 1997，17（4）：523-527.

[27] 白炳贤，白萍等. MAC 型离子交换剂的制备及其处理含 Zn^{2+} 废水的研究. 河南师范大学学报，1997，25（2）：89-91.

[28] 肖波，姚启康. 高质量水处理活性炭的研制. 冶金能源. 1997，16（3）：23-26（40）.



[29] 梁大明，袁国君．依兰煤制活性炭．煤炭科学技术．1998，26（1）：37-40.
[30] 张意颖，张文辉．煤基活性炭对原料煤的适应性．煤．2000，2，27-28.
[31] 崔永君，颜振明．不同变质程度无烟煤制活性炭的研究．山西矿业学院学报．1997，15（2）：194-197.
[32] J. J. Pis，T. A. Centeno，M. Mahamud，A. B. Fuertes，J. B. Parra，J. A. Pajares and R. C. Bansal. Preparation of activated carbons from coal Part Ⅰ Oxidation of coal. Fuel. Proc. Technol，1996，47：119-130.
[33] José J. Pis，Manuel Mahamud，José B. Parra，Jesús A. Pajares，Roop C. Bansal. Preparation of activated carbons from coal Part Ⅱ Carbonisation of oxidised coal. Fuel. Proc. Technol，1997，50：249-260.
[34] J. J. Pis，M. Mahamud，J. A. Pajares，J. B. Parra，R. C. Bansal. Preparation of activated carbons from coal Part Ⅲ Activation of char. Fuel. Proc. Technol. 1998，57：149-161.
[35] 张双全，赵峰华．以煤为原料制备高比表面积活性炭的途径分析．炭素．1998，1：32-39.
[36] 张双全，乐政．NP型催化剂在制造活性炭中的作用机理．燃料化学学报．1999，27（5）：389-393.
[37] 张双全，钱中秋．催化一氧化理论及其在活性炭制备中的应用．中国矿业大学学报，2000，29（2）：78-81（89）.
[38] 张双全，王祖讷．氧化性复合催化剂作用下用无烟煤制备活性炭．燃料化学学报．1998，26（5）：431-435.
[39] 张文辉，梁大明．太西超纯煤制备活性炭试验研究．洁净煤技术，1999，5（2）：43-36.
[40] 王启宝，任瑜霞．超低灰煤制备优质活性炭的研究．黑龙江矿业学院学报．1999，9（1）：1-3.
[41] A. Linares-Solano，I. Martín-Gullon，C. Salinas-Martinez de Lecea，B. Serrano-Talavera. Activated carbons from bituminous coal：effect of mineral matter content. Fuel，2000，79：635-643.
[42] 张文辉，李书荣．金属化合物对太西无烟煤制备活性炭的研究．煤炭转化，2000，23（3）：82-84.
[43] 王飞军，张云红．添加剂作用下用粘结性烟煤制活性炭．煤炭转化，2001，24（1）：89-92.
[44] Yamada，Minoru Shiyaishi，Shigeyuki Kojima，Hisashi Tamai and Hajime Yasuda. Dis-persion properties of metal oxide nanoparticles supported carbons. Tanso.，1998，181：8-13.
[45] 乐政，解强．制备高比表面积煤基颗粒活性炭的新工艺．煤炭加工与综合利用，1998，2：5-7.
[46] 解强，乐政．含钾化合物在煤基活性炭制备中的应用．中国矿业大学学报，1997，26（4）：71-73.
[47] M. A. Lillo-Ródenas，D. Lozano-Castelló，D. Cazorla-Amorós，A. Linares-Solano. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite Ⅱ. Activated by NaOH. Carbon，2001，39：751-759.
[48] Hsisheng Teng，Tien-Sheng Yeh and Li-Yeh Hsu. Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. Carbon，1998，36（9）：1387-1395.
[49] Li-Yeh Hsu，Hsisheng Teng. Influence of different chemical reagents on the prepara-



tion of activated carbons from bituminous coal. Fuel Processing Technology, 2000, 64: 155-166.

[50] 邓晓虎，乐英红. K_2CO_3 活化煤矸石制备活性炭吸附剂. 应用化学，1997，14 (3): 49-52.

[51] F. Haghseresht, G. Q. Lu, A. K. Whittaker. Carbon structure and porosity of carbonaceous adsorbents in relation to their adsorption properties. Carbon, 1999, 37: 1491-1497.

[52] 岳廷盛，彭乃为. 改性泥炭对^{169}Yb 吸附性能的研究. 兰州大学学报，1998，34 (2): 56-59.

[53] Nikolai V. Bodove, Rene Gruber, Vladimir A. Kucherenko, Jean-Michel Guet, Tat' anyakhabarova, Nathalie Cohaut, Olivier Heintz and Nadejda N. Rokosova. A novel process for preparation of active carbon from sapropelitic coals. Fuel, 1998, 77 (6): 473- 478.

[54] G. Finqueneisel, T. Zimny, A. Albiniak, T. Siemieniewska, D. Vogt and J. V. Weber. Cheap adsorbent Part 1: active cokes from lignites and improvement of their adsorptive properties by mild oxidation. Fuel, 1998, 77 (6): 549-556.

[55] R. Naseem and S. S. Tahir. Removal of Pb (Ⅱ) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. Wat. Res., 2001, 35 (16): 3982-3986.

[56] Y. Al-Degs, M. AQ. M. Khraisheh and M. F. Tutunji. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. Wat. Res., 2001, 35 (15): 3724-3728.

[57] T. N. De Castro Dantas, A. A. Dantas Neto and M. C. P. De A. Moura. Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treaded with microemulsion. Wat. Res., 2001, 35 (9): 2219-2224.

[58] B. S. Krishna, D. S. R. Murty, B. S. Jai Prakash. Surfactant-modifed clay as adsorbent for chromate. Applied Clay Science, 2001, 20: 65-71.

[59] 王连军，黄中华. 改性凹凸棒土处理染化废水研究. 南京理工大学学报，1998，22 (3): 240-243.

[60] 冀静平，祝万鹏. 膨润土的改性及对染料废水的处理研究. 中国给水排水，1998，14 (14): 7-9.

[61] 曾秀琼. 弱酸性深蓝 GR 在羟基铁柱撑膨润土上的吸附研究. 水处理技术，2001，27 (4): 200-203.

[62] 裘祖楠，翁行尚. 活化凹凸棒石对阳离子染料的脱色作用及其应用研究. 中国环境科学，1997，17 (4): 373-376.

[63] 彭书传. 凹凸棒土复合净水剂处理印染废水. 环境导报，1997，4: 19-20.

[64] 孙家寿，刘羽. 膨润土吸附剂对水中酚吸附性能研究. 环境保护科学，1998，24 (1): 12-15.

[65] 李万山，高斌. HDTMA 改性黏土对模拟地下水中苯系物的吸附. 中国环境科学，1999，19 (3): 211-214.

[66] 高廷耀，范瑾初. 蒙脱土和海泡石对水中苯、甲苯和乙苯的吸附研究. 同济大学学报，1993，21 (2): 139-143.

[67] 朱利中，陈曙光. CTMAB-黏土吸附处理水中苯酚、苯胺和对硝基苯酚的性能及应用研究. 水处理技术，1997，23 (5): 291-296.

[68] 朱利中，陈宝梁. 双阳离子有机膨润土吸附处理水中有机物的性能. 中国环境科学，1999，19 (4): 325-329.

[69] S. K. Dentel, J. Y. Bottero, K. Khatib, Hdemougeot, J. P. Duguet and C.



Anselme. Sorption of tannic acid, phenol, and 2, 4, 5- trichlorophenol on organo-clays. Wat. Res., 1995, 29 (5): 1273-1280.

[70] Sung C. Kwon and Dong I. Song. Adsorption of phenol and nitrophenol isomers onto montmorillonite modified with hexadecyltrimethylammonium cation. Separation Science and Technology, 1998, 33 (13): 1981-1998.

[71] Theopharis G. Danis, Triantafyllos A. Albanis, Dimitrios E. Petrakis and Philip J. Pomonis. Removal of chlorinated phenols from aqueous solutions by adsorption on alumina pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates. Wat. Res., 1998, 32 (2): 295-302.

[72] O. R. Pal, A. K. Vanjara. Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays. Separation and Purification Technology, 2001, 24: 167-172.

[73] E. González-Pradas, M. Villafranca-Sánchez, F. Delrey-Bueno, M. Dureña-Amate, M. Socias-Viciana and M. Fernández-Peréz. Removal of diquat and deisopropylatrazine from water by montmorillonite- (Ce or Zr) phosphate crosslinked compounds. Chemosphere, 1999, 9 (3): 455-466.

[74] Y. H. Hsu, M. K. Wang, C. W. Pai, Y. S. Wang. Sorption of 2, 4-dichlorophenoxy propionic acid by organo-clay complexes. Applide Clay Science, 2000, 16: 147-159.

[75] Saeid Gitipour, Mark T. Bowers, Warren Huff and Andrew Bodocsi. The efficiency of modified bentonite clays for removal of aromatic organics from oily liquid wastes. Spill Science and Technology Bulletin, 1997, 4 (3): 155-164.

[76] 裘祖楠，沈祖勤. 用凹凸棒石处理高浓度含油废水的研究. 上海环境科学，1995, 14 (2): 22-26.

[77] 金辉，徐德才. 有机膨润土处理乳化油废水研究. 环境污染与防治，1998, 20 (6): 11-13.

[78] 孙家寿，周卫军. 交联黏土矿物处理造纸废液的研究. 工业用水与废水，1999, 30 (4): 13-15.

[79] 邹敏. 大孔树脂吸附法处理甲苯硝化废水的研究. 江苏环境科技，1999, 12 (3): 7-8.

[80] 张全兴，王勇. 树脂吸附法处理硝基苯和硝基氯苯生产废水的研究. 化工环保，1997, (6): 323- 26.

[81] 郭安祥，王立立. 吸附树脂处理丙烯酸酯生产废水的试验研究. 东北电力学院学报，1999, 19 (1): 56-60.

[82] Ruey-Shin Juang, Jia-Yun Shian. Adsorption isotherms of phenols from water onto macroreticular resins. Journal of Hazardous Materials, 1999, B70: 171-183.

[83] 吴敦虎，付晓涛. 阴离子交换纤维吸附与解析亚硝酸根的研究. 上海环境科学，1992, 11 (8): 11-14.

[84] 石宝龙，李海英. PVAF 交换纤维对酸性染料的脱色性能研究. 青岛大学学报，1997, 12 (4): 9-13.

[85] S. Rengaraj, Kyeon-Ho Yeon, Seung-Hyeon Moon. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. Journal of Hazardous Materials, 2001, B87: 273-287.

[86] 汪玉庭，程格. 交联壳聚糖对重金属离子的吸附性能研究. 环境污染与防治，1998, 20 (1): 1-3.

[87] 陈天，汪士新. 壳聚糖对酸性染料的吸附作用. 江苏农学院学报，1996, 18 (3):

93-96.

[88] 王宁，胡国祥．甲壳多聚糖废水净化剂用于肌醇废水处理．环境工程，1993，11（1）：19-21.

[89] 花蓓，王赤贞胤．壳聚糖对啤酒废水处理的应用研究．扬州大学学报，1998，1（2）：76-78.

[90] N. Ortiz, M. A. F. Pires, J. C. Bressiani. Use of steel converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment. Waste Management., 2001, 21: 631-635.

[91] L. Ćurković, Š. Cerjan-Stefanović and A. Rastovèan-Mioè. Batch Pb^{2+} and Cu^{2+} removal by electric furnace slag. Wat. Res., 2001, 35 (14): 3436-3440.

[92] C. Namabivayam and S. Senthilkumar. Recycling of industrial solid waste for the removal of mercury (Ⅱ) by adsorption process. Chemosphere, 1997, 34 (2): 357-375.

[93] C. Namasivayam and D. J. S. E. Arasi. Removalof congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud. Chemosphere, 1997, 34 (2): 401-417.

[94] H. Soner Altundoğan, Sema Altundoğan, Fikret Tümen, Memnune Bildik. Arsenic removal from aqueous solution by adsoption on red mud. Waste Management, 2000, 20: 761-767.

[95] Vinod K. Gupta and Imran Ali. Utilisation of bagasse flyash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. Separation and Purification Technology, 2000, 18: 131-140.

[96] A. M. Raichur, M. Jyoti Basu. Adsorption of fluoride onto mixed rear earth oxides. Separation and Purification Technology, 2001, 24: 121-127.

[97] J. S. Lee, S. Gomez-Salazar, L. L. Tavlarides. Synthesis of thiol functionalized organ-ceramic adsorbent by sol-gel technology. Reactive & Functional Polymers, 2001, 49: 159-172.

[98] 刘石彩．俄罗斯吸附剂制造技术研究动态-中俄吸附剂技术研讨会简介．林产化工通讯，1998，5，20-23.

[99] Abbas Khaleel, Pramesh N. Kapoor and Kenneth J. Klabunde. Nanocrystalline metal oxides as new adsorbents for air purification. Nanostructured Materials, 1999, 11 (4): 459-468.

[100] G. P. Bogatyreva, M. A. Marinich, V. L. Gvyazdovskaya, Diamond-an adsorbent of a new type. Diamond and related Materials, 2000, 9: 2002-2005.

[101] 徐明厚．煤粉燃烧．北京：科学出版社，2001.

[102] 佟巍．改性粉煤灰处理含铬废水研究．石家庄：华北电力大学硕士学位论文，2001.

[103] 黄明．粉煤灰资源化综合利用应用．砖瓦，2006（8）：39-44.

[104] 郭风凤．我国粉煤灰综合利用的技术经济与管理研究．南京理工大学，2004.

[105] 蒋文举．微波改性活性炭及其脱硫特性研究．四川大学，2003.

[106] 王淑勤，樊学娟．改性粉煤灰治理室内空气污染的实验研究．华北电力大学学报，2005，32（6）：89-91.

[107] 魏先勋，楚凯锋，翟云波，等．改性粉煤灰脱除二氧化硫的实验研究．湖南大学学报，2004，31（4）：77-80.

[108] 阎存仙，周红．粉煤灰处理含磷废水的研究．上海环境科学，2000，19（1）：33-36.

[109] 于晓彩，王恩德，徐微，等．改性粉煤灰处理阴离子表面活性剂废水．东北大学学报．2005，24（4）：299-302.



[110] Julia Ayala, Francisco Blanco, Purificaciòn García, Penelope Rodriguez and José Sancho. A sturian fly ash as a heavy metals removal material. Fuel, 1998, 77 (11): 1147-1154.

[111] Chih-Huang Weng, C. P. Huang. Adsorption characteristics of Zn (Ⅱ) from dilute aqueous solution by fly ash . Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2004, 24 (7): 137-143.

[112] Heechan Cho, Dalyoung Oh, Kwanho Kim. A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash. Journal of Hazardous Materials, 2005 (B127): 187-195.

[113] I. J. Alinnor. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash. Fuel, 2007 (86): 853-857.

[114] Belgin Bayat. Comparatvie. study of adsorption properties of Turkish fly ashes I. The case of nickel (Ⅱ), copper (Ⅱ) and zinc (Ⅱ). Journal of Hazardous Materials, 2002 (B95): 251-273.

[115] Belgin Bayat. Comparatvie study of adsorption properties of Turkish fly ashes Ⅱ. The case of chromium (Ⅵ) and cadmium (Ⅱ). Journal of Hazardous Materials, 2002 (B95): 275-290.

[116] Chien - Jung Lin, Juu-En Chang. Effect of fly ash characteristics on removal of Cu (Ⅱ) from aqueous solution. Chemosphere, 2001 (44): 1185- 1192.

[117] 彭荣华，陈丽娟，李晓湘. 改性粉煤灰吸附处理含重金属离子废水的研究. 材料保护，2005，38 (1)：48-50.

[118] Manickam Matheswaran, Thirugnanam Karunanithi. Adsorption of Chrysoidine R by using fly ash in batch process. Journal of Hazardous Materials, 2007 (25): 154-161.

[119] Pavel Janoš, Hana Buchtová, Milena Rýznarová. Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. Water Research, 2003 (37): 4938-4944.

[120] 朱洪涛. 改性粉煤灰对活性艳兰染料吸附性能的研究. 环境污染治理技术与设备. 2005，6 (3)：53-55.

[121] Shaobin Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, Z. H. Zhu. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. Water Research, 2005 (39): 129-138.

[122] 曹先艳，岳钦艳，高宝玉. PDMDAAC 改性粉煤灰处理染料废水及其最终处置. 工业水处理，2006，26 (9)：56-58.

[123] 胡巧开，陈芳，邓真丽. 粉煤灰对甲胺磷的吸附研究. 粉煤灰综合利用，2004，(4)：47-47.

[124] 肖羽堂，许建华. 利用电厂粉煤灰处理染料中间体废水. 环境工程，1998，16 (2)：30-33.

[125] Paul Vander Meeren, Willy Verstraete. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. Chemosphere, 2003, 53 (2): 655-665.

[126] D. Batabyal, A. Sahu, SK. Chaudhuri. Kinetics and mechanism of removal of 2, 4-dimethyl phenol from aqueous solutions with coal fly ash. Separations Technology, 1995 (5): 179-186.

[127] B. N. Estevinho, Isabel Martins, Nuno Ratola, Arminda Alves, Lúucia Santos. Removal of 2, 4-dichlorophenol and pentachlorophenol from waters by sorption using coal fly ash from a Portuguese thermal power plant, Journal of Hazardous Materials, 2007 (143): 535-540.

[128] 李国斌. 电厂粉煤灰炭制造活性炭的研究. 湘潭矿业学院学报，2000，15 (3)：67-70.

[129] 杨家玲，于桂生，胡守国. 粉煤灰复合吸附剂的研制及其在工业废水除氟中的应用. 城市环境与城市生态. 2001，14（4）：36-37.

[130] 李尉卿，王春峰. 崔淑敏. 粉煤灰活化制作吸附材料的初步研究（下）. 粉煤灰. 2003，（5）：17-19.

[131] 徐岩，秦华. 粉煤灰吸附剂的研制及其吸附性能研究. 洁净煤技术，2004，10（4）：33-35，32.

[132] 王晓钧，徐玲玲，钟白茜，等. 粉煤灰质多孔吸附材料的研制. 粉煤灰综合利用，1994，4：33-36.

[133] 陈珏，王京刚. 粉煤灰质吸附材料的制备研究. 有色金属（选矿部分），2004，4：30-32.

[134] 尚洪山，杨帆，寇元. 固态合成粉煤灰类脱硫吸附剂的制备及表征. 环境化学，2003，22（6）：529-533.

[135] Keat Teong Lee，Subhash Bhatia，Abdul Rahman Mohamed. Removal of sulfur dioxide using absorbent synthesized from coal fly ash：Role of oxygen and nitrogen oxide in the desulfurization reaction. Chemical Engineering Science，2005（60）：3419-3423.

[136] Begoña Rubio，M. Teresa Izquierdo，M. Carmen Mayoral，M. Teresa Bona，Jose M. Andres. Unburnt carbon from coal fly ashes as a precursor of actviated carbon for nitric oxide removal. Journal of Hazardous Materials 2007（143）：561-566.

[137] Shaobin Wang，Huiting Li. Dye adsorption on unburned carbon：Kinetics and equilibrium. Journal of Hazardous Materials，2005（B126）：71-77.

[138] 李方文，魏先勋，李彩亭，等. 煅烧-碱溶法制粉煤灰类沸石吸附剂及其在处理含铅废水中的应用. 环境污染治理技术与设备，2002，3（10）：5-6.

[139] 郭永龙，武强，王焰新，等. 利用粉煤灰合成沸石处理重金属污水研究. 重庆环境科学，2003，25（9）：28-32，78.

[140] 汪飞，吴德意，何圣兵，等. 水热法合成 NaP1 型粉煤灰沸石的性能表征. 材料工程，2005，8：47-51.

[141] G. Steenbruggen，G. G. Hollman. The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products. Journal of Geochemical Exploration，1998（62）：305-309.

[142] Shaobin Wang，Mehdi Soudi，Li Li，et al. Coal ash conversion into effectvie adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater. Journal of Hazardous Materials，2006（B133）：243-251.

[143] Emilia Otal，Luis F. Vilches，Natalia Moreno，Xavier Querol，José Vale，Constantino Fernández-Pereira. Application of zeolitised coal fly ashes to the depuration of liquid wastes. Fuel，2005（84）：1440-1446.

[144] K. S. Hui，C. Y. H. Chao，S. C. Kot. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. Journal of Hazardous Materials，2005（B127）：89-101.

[145] Shaobin Wang，Lin Li，Z. H. Zhu. Solid-state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater . Journal of Hazardous Materials，2007（B139）：254-259.

[146] Ryo Moriyama，Shohei Takeda，Masaki Onozaki，Yukuo Katayama，Kouji Shiotac，Tomoya Fukuda，Hiroaki Sugihara，Yuichi Tani. Large-scale synthesis of artificial zeolite from coal fly ashwith a small charge of alkaline solution. Fuel，2005（84）：1455-1461.



[147] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalisis. Photochemistry and Photobiology C: Photochemisty Reviews, 2000, 1 (1): 1-21.
[148] Hiroaki T, Akihiko H. A patterns d-TiO_2/SnO_2 biloyer type photocatalyst. Physical Chemisty, 2000, 104 (19): 4585-4587.
[149] 鲁厚芳，阎康平，涂铭旌，等. 纳米 TiO_2 光催化技术及其在环境污染治理中的应用. 现代化工，2004，24 (1): 16.
[150] 刘守新，刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用. 北京：化学工业出版社，2006.
[151] Rominder P S, Serrano B. Removal and destruction of organic contaminants in water using adsorption, steam regeneration, and photocatalytic oxidation : A pilot-svale study. Journal of the Air and Waste Management Association, 2004, 49 (5): 1246-1248.
[152] Piyawat Supphasrirongjaroen , Piyasan Praserthdam , Joongjai Panpranot , et al. Effect of quenching medium on photocatalytic activity of nano-TiO_2 prepared by solvothermal method. Chemical Engineering Journal , 2008, 138 (3): 622-627.
[153] Sun Aihua, Zhang Gencheng, Xu Yiming. Synthesis of bambooshaped TiO_2 nanotubes in nanochannels of porous aluminumoxide membrane. Materials Letters, 2005, 59 (29-30): 4016.
[154] 石建稳. 纳米 TiO_2 光催化剂掺杂改性与负载的研究. 北京：中国石油大学，2007.
[155] 郭忠，张宁，廖禹东. TiO_2 光催化剂改性研究进展. 广东化工，2007，34 (6): 67-69.
[156] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis . Chemical Reviews, 1995, 9 (5): 69-96.
[157] 曹广秀，李贯良，陈淑敏. 纳米 TiO_2 在水处理中的研究进展. 工业水处理，2003，9 (2): 21-22.
[158] Grzybowska B, Sloczynski J, Grabowsk R, et al. Effect of doping of TiO_2 support with altervalentions on physicochemical and catalytic properties in oxidative dehydrogenation of propane of vanadia-titania catalysts. Applied Catalysis A, 2002, 230 (1): 1-10.
[159] Di Paola A, Garcia-Lopez E, Ikeda S, et al. Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous systems by transition metal doped polycrystalline TiO_2. Catalysis Today, 2002, 75 (1): 87-93.
[160] 陈建华，王晓林，张培新，等. 纳米二氧化钛粉末离子掺杂研究. 广西大学学报（自然科学版），2005，30 (1): 37-39.
[161] 胡艳. 掺杂二氧化钛光催化剂的制备及光催化性能研究. 北京，中国石油大学. 2007.
[162] Di Li, Hajime Haneda, Shunichi Hishita, et al. Fluorine-doped TiO_2 powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic activity for decomposition of gas-phase acetaldehyde. Journal of Fluorine Chemistry, 2005, 126: 69-77.
[163] Yu J C, Juan Yang, Sen Mei. Hydrothermal synthesis of nanosized titania powders: influence of peptization and peptizing agents on the crystalline phase and phase transitions. Journal of the American ceramic society, 2004, 7: 663-667.
[164] 唐玉朝，黄显怀，俞汉青，等. N 掺杂 TiO_2 光催化剂的制备及其可见光活性研究. 无机化学学报，2005: 21 (11): 1747-1751.
[165] Einaga H, Ibusuki T. Improvement of catalyst durability by deposition of Rh on TiO_2 in photooxidation of aromatic compounds. Environ. Science and Technology , 2004, 38 (1): 285-289.
[166] Sanches E, Lopex T, Gomes R, et al. Synthesis and Characterization of Sol-Gel Pt/

TiO_2 Catalyst. Journal of Solid State Chemistry，1996，122（2）：309-314.

[167] 崔鹏. Ag/TiO_2 光催化剂的表面性能表征. 合肥工业大学学报，2002，3（25）：365-368.

[168] Masakazu，Anpo，Masato Takeuchi. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. Journal of Catalysis，2003，216（2）：505-516.

[169] 侯亚奇，庄大明，张弓，等. 掺银负载型 TiO_2 光催化剂降解水中氯苯的动力学研究. 清华大学学报，2004，44（5）：589-608.

[170] 张彭义，余刚，蒋展鹏. 纳米 TiO_2 的制备及其光催化降解甲基蓝的性能. 环境科学进展，1997，5（3）：6.

[171] 高濂，郑珊，张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用. 北京：化学工业出版社，2002：241.

[172] Beata Z，Joanna G，，Ryszard J K，et al. The pH influence on photocatalytic decomposition of organic dyes over A11 and P25 titanium dioxide . Applied Catalysis，2007，45：293-300.

[173] 尚华美，王承遇，王继红，等. CdS 复合 TiO_2 薄膜的制备及其太阳光光催化性能. 大连轻工业学院学报，2001，20（3）：157-160.

[174] Ho Wingkei，Jimmy C Yu. Sonochemical synthesis and visible light photocatalytic behavior of CdSe and CdSe/TiO_2 nanoparticles. Journal of Molecular Catalysis. A，Chemical，2006，247（1-2）：268-274.

[175] 江宏富. TiO_2 的掺杂改性及光催化研究. 合肥：中国科学技术大学. 2007.

[176] Martra G.. Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO_2 anatase：relationships between surface morphology and chemical behaviour. Applied Catalysis A，2006，200（2）：275-283.



2 吸附理论

2.1 吸附概念

吸附是一种表面现象，由于相界面力场的不饱和，使某一物质在相界面上的浓度与其在水体中浓度不同的现象。吸附一般分为物理吸附和化学吸附两种类型。

由范德华力引起的吸附称为物理吸附。因为范德华力即分子间力存在于任何两个分子之间，因而任何物质表面均能发生吸附，无选择性，可以是单分子层也可以是多分子层。这种吸附现象与吸附剂的表面积、细孔分布有密切关系。物理吸附的吸附热较小，一般为0～20kJ/mol；易解吸，为可逆过程；温度对其影响大，在低温时吸附量较高；反之，升高温度会使其解吸。

由剩余化学键力引起的吸附称为化学吸附，本质上是一种表面化学反应，吸附质与吸附剂之间形成牢固的吸附化学键和表面络合物，吸附质分子不能在表面自由移动。吸附时放热量较大，与化学反应热相近，一般大于80kJ/mol。化学吸附是一种选择性吸附，其吸附性较稳定，即一种吸附剂只对某种或特定几种物质有吸附作用，一般为单分子层吸附，且不易解吸。化学吸附通常需要一定的活化能，在低温时，吸附速度较小，吸附剂的表面化学性质和吸附质的化学性质对化学吸附有直接的影响[1]。

在实际吸附过程中，上述两类吸附并不是孤立的，往往相伴发生。物理吸附和化学吸附在一定条件下也是可以相互转化的。同一物质，可能在较低温度下进行物理吸附，而在较高温度所经历的往往又是化学吸附。在用吸附法处理废水时，常常要利用它们的综合作用以达到去除污染物的目的。

在考虑吸附的过程时，强调以下两个方面：

① 热力学——体系最终平衡时吸附过程对界面能的影响，如吸附等温线等。

② 动力学——发生吸附过程的速度，包括吸附速度、吸附扩散过程等[2]。



2.2 吸附热力学

吸附热力学主要研究吸附过程所能达到的程度问题，通过对吸附剂上吸附质在各种条件下吸附量的研究，得到各种热力学数据。吸附等温线是描述吸附过程最常用的基础数据，不同的吸附等温线反映了吸附剂对吸附质的不同吸附机理。当温度保持一定时，吸附量与压力（浓度）的关系，可以得到吸附等温线。许多学者提出了各种理论模型来解释吸附行为，大部分吸附等温线方程都是基于 Langmuir 法、Gibbs 法和位势理论三种方法得到的。

2.2.1 吸附等温线

（1）Langmuir 吸附等温式（单分子层吸附等温式） Langmuir 吸附等温式模型的建立基于以下假定：吸附剂与吸附质之间发生化学吸附，每一个吸附位上可吸附一个分子，吸附是单分子层的；吸附剂表面是均匀的，即均匀分布的各吸附位的吸附热为一个常数；被吸附的分子间相互不作用。当达到平衡时，分子撞击表面而被吸附的速度与已吸附分子从表面上逃逸的速度相等。Langmuir 吸附等温式可表示为：

$$q_e = Q^0 \frac{bC_e}{1+bC_e} \tag{2.1}$$

其线性形式为：

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \left(\frac{1}{bQ^0}\right)\left(\frac{1}{C_e}\right) \tag{2.2}$$

可以用无量纲连续分离因子或平衡参数（R_L）表示 Langmuir 吸附等温的基本特性，R_L 可以用下式表示：

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \tag{2.3}$$

$R_L>1$ 时，为不优惠吸附，$R_L=1$ 时为线性，$0<R_L<1$ 时为优惠吸附，$R_L=0$ 为不可逆吸附。

（2）Freundlich 吸附等温式 Freundlich 方程考虑吸附自由能随吸附分数的变化，可描述表面不均一或吸附位吸附粒子后相互作用的表面吸附过程，是一个经验公式，其表达式为：

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{2.4}$$

经过整理可变为便于作图应用的直线形式：

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n}\lg C_e \tag{2.5}$$

（3）BET 吸附等温式（多分子层吸附等温式） Brunauer、Emmett 和

Teller 等人将 Langmuir 吸附等温理论应用于多分子层吸附，认为各层的吸附都遵从 Langmuir 的基本假定，而各层独立达到动态平衡，吸附平衡态是由组成各异的多个吸附层构成，平衡吸附量等于各层吸附量之总和。该吸附模型还假定第一层以后各层的吸附热均相等，等于被吸附物质的凝聚热。对于自由表面上的无限多层的吸附，BET 公式（二常数公式）为：

$$q_e=\frac{Q^0BC_e}{(C_s-C_e)[1+(B-1)C_e/C_s]} \tag{2.6}$$

BET 吸附等温式的线性形式可表示为：

$$\frac{C_e}{(C_s-C_e)q_e}=\frac{1}{BQ^0}+\left(\frac{B-1}{BQ^0}\right)\left(\frac{C_e}{C_s}\right) \tag{2.7}$$

（4）D-R 吸附等温式[3] Dubinin-Radushkevich 方程是另一类重要的机理模型，称为微孔填充模型，仅用于具有微孔结构的吸附剂。该方程能较好地拟合大量活性炭吸附平衡数据。其表达式为：

$$q_e=a\exp[-b\ln^2(C_e)] \tag{2.8}$$

（5）Temkin 吸附等温式[4] Temkin-Pyzhev 方程是间接影响吸附剂和吸附质相互作用的等温线方程，所以分子层的吸附热将随着吸附剂和吸附质相互作用线性减少。其表达式为：

$$q_e=(RT/b)\ln(AC_e) \tag{2.9}$$

（6）Elovich 吸附等温式[5] $q_e/q_m=K_EC_e\exp(-q_e/q_m)$ (2.10)

（7）Radke-Prausnitz 吸附等温式[6] $q_e=abC_e/(1+bC_e^c)$ (2.11)

（8）Harkins-Jura 吸附等温式[7] $q_e^2=B^2/A-1/A\lg C_e$ (2.12)

（9）Halsey 吸附等温式 $\ln q_e=[(1/n)\ln k]-(1/n)\ln[\ln(1/q_m)]$ (2.13)

（10）Smith 吸附等温式 $q_e=W_b-W\ln(1-C)$ (2.14)

（11）Henderson 吸附等温式[8] $\ln[-\ln(1-q_m)]=\ln k+n\ln q_e$ (2.15)

以上各式中 q_e——单位质量吸附剂吸附吸附质的量，mg/g；

Q^0——构成单分子层吸附时单位质量吸附剂的饱和吸附量，mg/g；

C_e——平衡时溶液中剩余吸附质的量，mg/L；

b——常数；

C_0——溶液的最大初始浓度，mg/L；

K_F——与温度、吸附剂比表面积等因素有关的常数；

n——与温度等因素有关的常数；

B——与吸附能、温度有关的常数；

C_s——吸附质的饱和浓度，mg/L；

a——与温度或吸附过程焓变有关的平衡常数；

A——与吸附能、温度有关的常数；

K_E——Elovich 常数，L/mg；

q_m——最大附吸量，mg/g。

2.2.2 吸附热力学函数

应用吉布斯方程式(2.15)～式(2.17) 可以得到吸附自由能（ΔG)、吸附焓（ΔH）和吸附熵（ΔS)[9]。对式中的 $\ln b$ 和 $1/T$ 作线性回归，根据其斜率和截距可以求出 ΔH 和 ΔS，根据式(2.17) 求出 ΔG：

$$\Delta G = -RT\ln b \tag{2.16}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.17}$$

$$\ln b = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT \tag{2.18}$$

吸附热力学函数也可以由以下几个关系式计算[10,11]：

$$D = \frac{q_e}{C_e} \tag{2.19}$$

$$\lg D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{2.303RT} \tag{2.20}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.21}$$

以上各式中 R——热力学常数，8.314J/(K·mol)；

T——绝对温度，K；

ΔG——吉布斯自由能，J/mol；

ΔS——熵，J/(K·mol)；

ΔH——吸附热，J/mol；

R——热力学常数，8.314J/(K·mol)；

T——绝对温度，K；

D——分配比；

b——Langmuir 方程中的常数。

对式中的 $\lg D$ 和 $1/T$ 作线性回归，根据其斜率和截距可以求出 ΔH 和 ΔS，根据式(2.20) 求出 ΔG。

2.3 吸附动力学

2.3.1 吸附过程

多孔吸附剂的吸附过程，一般认为由“串联的”以下三个连续步骤完成：

① 吸附质通过固体表面“液膜”向固体吸附剂外表面的扩散，称为膜扩



散。“液膜”是固体表面的滞留边界层，其厚度与搅拌强度或流速有关，不妨把它理解为分子向表面扩散的一种阻力。

② 吸附质在吸附剂颗粒内部的扩散，由孔隙中溶液的扩散（孔隙扩散）和孔隙内表面的二维扩散（内表面扩散）并联的两部分构成。

③ 吸附质在吸附剂微孔表面上的吸附“反应”。

吸附过程的总速率按照上述顺序取决于最慢的一步（速率控制步骤）。通常在物理吸附中，第三步“吸附反应”速度很快，迅速在微孔表面各点上建立吸附平衡，因此总的吸附速率由膜扩散或颗粒内扩散控制。可以分为以下三种情况：①膜扩散>颗粒内扩散；②膜扩散<颗粒内扩散；③膜扩散≈颗粒内扩散。对于情况①和②吸附速率分别由膜扩散和颗粒内扩散控制[12]。通常情况下，颗粒内扩散控制整个吸附过程的情况有①良好的混合效果；②吸附质浓度高；③颗粒粒度大；④吸附质和吸附剂之间的亲和力差。相反，吸附过程则由膜扩散过程控制。

2.3.2 膜扩散

设吸附为一级不可逆反应，吸附剂外表面是均等可及的，边界层有一定厚度，其中只进行传质，浓度梯度是线性变化的。根据 Fick 第一定律，膜扩散速率为：

$$\frac{dq}{dt}=\frac{ak_f}{\rho_b}(C-C_b) \tag{2.22}$$

式中 k_f——液膜传质系数，cm/s；

a——单位体积吸附剂的外表面积，cm^2；

ρ_b——单位体积床层之吸附剂量，g/cm；

C——液膜外表面的浓度，即溶液主体浓度，g/cm；

C_b——液膜内表面浓度，g/cm。

2.3.3 颗粒内扩散

Weber-Morris 方程常用来研究吸附过程，其具体形式如下[13]：

$$q_t=k_{id}t^{1/2}+C \tag{2.23}$$

式中 q_t——t 时吸附量；

C——截距即液膜的厚度；

k_{id}——颗粒内扩散速率常数。

如果吸附过程符合颗粒内扩散过程，由 $q_t\sim t^{1/2}$ 作图，可得一条直线，其斜率即为颗粒内扩散速率常数。

2.3.4 吸附速率方程

表达吸附速率的公式已经提出不少，具有代表性的有以下两种。

(1) Lagergren 一级吸附速率方程式[14,15] 基于固体吸附量的 Lagergren



一级吸附速率方程式是应用最普遍的吸附动力学速率方程，方程式为：

$$\frac{dq_t}{dt}=k_1(q_e-q_t) \tag{2.24}$$

在边界条件：$t=0$ 到 $t=t$ 和 $q_t=0$ 到 $q_t=q_t$ 下对上式积分，方程可以变为以下线性形式：

$$\lg(q_e-q_t)=\lg q_e-\frac{k_1}{2.303}t \tag{2.25}$$

式中 q_t——t 时吸附量，mg/g；

k_1——一级吸附速率常数，L/min；

q_e——平衡吸附量，mg/g。

以 $\lg(q_e-q_t)$ 对 t 作图如果能得到一条直线，说明其吸附机理符合一级动力学模型。为了分析实验数据是否符合一级速率方程，必须知道平衡吸附量 q_e。在许多情况下并不知道 q_e，而且即使吸附量变化已相当慢但其数值仍明显小于平衡吸附量，甚至在许多情况下 Lagergren 一级速率方程不能在全部时间范围与实验数据很好的符合。

(2) 二级吸附速率方程式[16~18] 基于固体吸附量的二级吸附速率方程式为：

$$\frac{dq}{dt}=k_2(q_e-q_t)^2 \tag{2.26}$$

对上式进行变量分离：

$$\frac{dq_t}{(q_e-q_t)^2}=k_2\,dt \tag{2.27}$$

在边界条件 $t=0$ 到 $t=t$ 和 $q_t=0$ 到 $q_t=q_t$ 下对方程积分，可变为以下线性形式：

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{k_2q_e^2}+\frac{1}{q_e}t \tag{2.28}$$

式中 k_2——二级吸附速率常数，g/(mg·min)；

q_t——t 时吸附量，mg/g；

q_e——平衡吸附量，mg/g。

如果吸附过程符合二级动力学模型，式(2.28) 中以 $t/q_t \sim t$ 作图，可得到一条直线，在此以前不需要知道任何参数，相对于一级动力学模型，二级吸附模型揭示整个吸附过程的行为而且与速率控制步骤相一致。

2.4 吸附工艺

2.4.1 吸附工艺的操作方式

吸附的工艺操作方式分为静态间歇式、动态连续式两种。



2.4.1.1 静态间歇式吸附工艺

静态间歇吸附式将一定数量的吸附剂投入待处理的废水中，不断进行搅拌，经一定时间达到吸附平衡后，以静置沉淀或过滤方法实现固液分离。若一次吸附的出水不符合要求时，可增加吸附剂用量，延长吸附时间或进行二次吸附，直至符合要求。静置间歇式吸附通常可用于小水量废水处理和实验研究。

2.4.1.2 动态连续式吸附工艺

动态连续式吸附是在废水不断地流过装填有吸附剂的吸附床（柱、塔、罐）的过程中，使废水中的污染物与吸附剂接触并被吸附，在流出吸附柱之前，污染物浓度降低至处理要求值以下，直接获得净化出水。实际中的吸附处理系统一般不采用动态连续式吸附工艺。

根据吸附剂在吸附床中的不同填充方式和状态，动态吸附又分为固定床、移动床和流化床 3 种。

（1）固定床吸附　固定床是废水处理常用的吸附处理方式，因填充的吸附剂固定在吸附床中而得名。当废水持续流经吸附床时，欲去除的污染物不断被吸附。吸附剂的数量足够多时，出水中污染物的浓度可降低至接近于零。在实际运行中，随吸附过程的进行，吸附柱上部饱和层厚度不断增加，下部新鲜吸附层则不断减少，出水中污染物的浓度会逐渐增加，其浓度达到出水要求的限定值时需停止进水，转入吸附剂的再生工序。此时，尚有部分吸附剂未达饱和，故吸附剂的利用不充分。

固定床的运行根据其水流方向的不同又分为降流式和升流式两种。

在降流式固定床中，水流自上而下穿过吸附剂层。过滤速度 4～20m/h，接触时间在 30～60min 以内，吸附剂层总厚 3～5m，可将吸附剂层分为几柱串联运行，每个柱的吸附剂厚度 1～2m。降流式固定床出水水质较好，但当废水悬浮物含量较高时易引起吸附剂层堵塞，增加水头损失，降低吸附量，对此可在吸附层上部设置反冲洗装置，定期进行反冲洗。此外，降流式固定床的滤层会滋长细菌，影响出水水质。

升流式固定床型吸附塔的构造与降流式基本相同，但塔内不设置反冲洗装置。工作运行时，水流直下而上穿过吸附剂层，水头损失增加较慢，其工作运行时间一般要长于降流式；此外，对废水悬浮物含量要求较宽，适当提高进水流速，使填充层在不混层前提下稍有膨胀，即可达到自清目的。但当进水流量波动大或操作不当时，易流失吸附剂。

为适应不同处理水量、废水水质及处理效率的要求，固定床可设定成单床或多床系统。单床系统仅用于处理规模很小的场合。多床又分为串联和并联两种方式，处理量较小且出水水质要求较高时，宜采用串联方式；大规模废水处理且出水要求较低时宜采用并联方式。并联方式运行时，还可在不影响整个系统连续工作的情况下，利用管道阀门控制单个吸附柱的吸附再生循环。



（2）移动床吸附　在移动床的吸附过程中，废水从吸附柱底部进入，流经吸附剂层被净化后由柱顶排出。与此同时，定期从柱底部排除最先接近饱和的那部分吸附剂（约占吸附柱总炭量的5%～20%），并将新鲜或再生后的等量吸附剂从柱顶加入。吸附剂在吸附柱中呈现间歇移动状态，因此称作移动床。

与固定床相比，移动床能充分利用吸附剂的吸附容量，水头损失较小，对处理废水性质的限制也较宽。废水入口处被截留的悬浮物随饱和吸附剂间歇排除，因而不需要反冲洗装置。但为保证出水水质及吸附容量的充分利用，要求移动床柱内上下层间的吸附剂不能相互掺混，故操作管理要求较高。

（3）流化床吸附　流化床亦称流动床，其操作特点是吸附剂在柱内处于膨胀或流化状态，即吸附剂以悬浮状态处在水流中，因而与废水的结合更加充分，单位吸附剂的废水处理能力更高，并能够处理悬浮物含量较高的废水。流化床一般采用连续性卸炭和加炭，要求吸附剂在膨胀悬浮状态下仍保持层状移动，因而其运行的操作管理更为严格。

2.4.2　吸附穿透曲线

在动态吸附过程中，吸附分为以下三段[19]（见图2.1）：

① 吸附区，即abkh区。在此区吸附剂是新鲜的吸附剂。

② 吸附传质区，即abde区。传质区形成后，只要流速不变，其长度也不变。传质区越短，表明传质阻力越小，吸附剂的利用率越高。

③ 吸附饱和区，即deij区。在此区吸附剂不再吸附，达到动平衡状态。

随着吸附过程的进行，当传质区到达吸附出口时，流出的吸附质浓度开始突然上升的位置，就是所谓的穿透点，即a点。与其对应的吸附质浓度和吸附时间分别称为穿透浓度C，和穿透时间t。

在实际操作中，影响穿透曲线形状的因素很多，如吸附剂的性质，吸附质的浓度、组成和性质，速度，吸附平衡和机理以及温度和压力等。因此，研究穿透曲线或表征其微分方程，可以评价吸附剂的性能[20]。

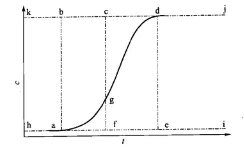


图2.1　动态吸附穿透曲线



2.4.3 动态吸附模型

(1) BDST (Bed Depth Service Time) 模型 BDST 模型是预测床层高度和使用时间的模型[21]。这个模型只能用来描述穿透曲线中到达穿透点的初始部分即到达穿透点的 10%~50%的部分。BDST 模型的重点是估算特征参数，如最大吸附量和动力学常数。如下所示：

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_b}-1\right)=\ln\left[\operatorname{esp}\left(\frac{KN_0Z}{v}\right)-1\right]-KC_0t \tag{2.29}$$

其直线形式为：

$$t_b=\frac{ZN_0}{C_0v}-\frac{1}{KC_0}\ln\left(\frac{C_0}{C_b}-1\right) \tag{2.30}$$

(2) Yoon-Nelson 模型 该模型是基于这样的假设：对于每一个可能吸附的吸附质分子的减小率正比于可能吸附的吸附质和穿透点的吸附剂上的吸附质[22]。Yoon-Nelson 模型比其他模型要简单，但是需要知道吸附质的性质、吸附剂的类型以及吸附层的物理性质。

单组分系统的线性方程为：

$$\ln\left(\frac{C}{C_0-C}\right)=k_{YN}t-\tau k_{YN} \tag{2.31}$$

(3) Thomas 模型 该模型确定了吸附剂上最高固相溶质的浓度和吸附柱的吸附速率常数[23]。

$$\ln\left[\frac{C_0}{C_t}-1\right]=\frac{k_{Th}q_0m}{Q}-\frac{k_{Th}C_0V_{eff}}{Q} \tag{2.32}$$

(4) Adams-Bohart 模型[24] Adams-Bohart 模型用来描述穿透曲线最初的一部分。

$$\frac{C_t}{C_0}=\exp\left(k_{AB}C_0t-k_{AB}N_0\frac{Z}{F}\right) \tag{2.33}$$

式中 t_b——到达穿透点的时间，min；
N_0——每个吸附层的容量，mg/cm³；
Z——吸附层的高度，cm；
C_0——吸附质的初始浓度，mg/L；
v——线性流速，cm/h；
K——吸附速率常数，L/(mg·h)；
C_b——是穿透浓度，mg/L；
k_{YN}——Yoon-Nelson 速率常数；
τ——50%吸附质穿透的时间；
t——穿透时间；
k_{Th}——速率常数，mL/(min·mmol)；



q_0——吸附剂平衡吸附量，mmol/g；
Q——体积流量，mL/min；
V_{eff}——进水量，mL；
m——吸附剂的质量，g；
k_{AB}——动力学常数，L/(mg·min)；
F——线性速度比柱子的截面积，cm/min；
Z——床层高度；
N_0——饱和浓度，mg/L。

2.5 影响吸附的因素

在吸附法的实际应用中，若要达到预期的净化效果，除了需要针对所处理的废水性质选择合适的吸附剂之外，还必须将处理系统控制在最佳的工艺条件之下，这就牵扯到吸附过程的影响因素的问题。吸附过程的影响因素主要有以下几个方面[25]。

(1) 吸附剂的性质　吸附是一种表面现象，吸附剂的比表面积越大，吸附容量越大。吸附剂的种类、制备方法不同，其比表面积、粒径、孔隙构造及其分布各不相同，吸附效果也有差异。此外，吸附剂的表面化学结构和表面电荷性质对吸附过程也有很大的影响。极性分子型的吸附剂容易吸附极性分子型的吸附质，非极性分子型的吸附剂容易吸附非极性分子型的吸附质。活性炭属于非极性吸附剂，因此在去除非极性有机物质时可以避免吸附位被极性水分子耗用。在不同 pH 值条件下，活性炭表面会带有不同性质和数量的表面电荷，有利于对异电性离子的吸附。

(2) 吸附质的性质　吸附质的溶解性能对平衡吸附量有重大影响。溶解度越小的吸附质越容易被吸附，也越不易解析。对于有机物在活性炭上的吸附，随同系物含碳原子数的增加，有机物的疏水性增强，溶解度减小，因而活性炭对其吸附容量越大。吸附质分子的大小对吸附速率也有影响，通常吸附质分子体积越小，其扩散系数越大，吸附速率越大。吸附过程由颗粒内部扩散控制时，受吸附质分子大小的影响较为明显。一定范围内吸附质浓度增加，吸附量也随之增大。

(3) pH 值　废水及工艺操作的 pH 值会影响吸附质在水中的离解度、溶解度及其存在状态（如分子、离子、络合物），也会影响吸附剂表面的荷电荷和其他化学性质，进而影响吸附剂的效果。例如，采用活性炭去除水中有机污染物时，其在酸性溶液中的吸附量一般要大于在碱性溶液中的吸附量。

(4) 共存物的影响　在物理吸附过程中，吸附剂可对多种吸附质产生吸附



作用，因此多种吸附质共存时，吸附剂对其中任何一种吸附质的吸附能力，都要低于组分浓度相同但只含该吸附质时的吸附能力，即每种溶质都会以某种方式与其他溶质竞争吸附活性中心点。此外，废水中有油类物质及悬浮物存在时，前者会在吸附剂表面形成油膜，后者会堵塞吸附剂孔隙，分别对膜扩散、孔隙扩散产生干扰、阻碍作用，因而需要采取预处理措施。

（5）温度　吸附过程通常是散热过程，因此低温有利于吸附，特别是以物理吸附为主的场合。吸附过程的热效应往往仅数个千焦每摩尔，在通常的水处理条件下温度变化并不明显，因而温度对吸附过程的影响不大。通常是在常温下进行吸附操作，而在活性炭再生的场合，则通过大幅度加温以使吸附质分子解吸。

（6）接触时间　吸附剂与吸附质有足够的接触时间时才能达到吸附平衡，吸附剂的吸附能力才能得到充分利用。达到吸附平衡所需要的时间长短取决于吸附速度，吸附速度越小，达到平衡所需要的接触时间就越短。



参考文献

[1] 张小平. 胶体界面与吸附教程. 广州：华南理工大学出版社，2008.

[2] Drew Myers. Surfaces，Interfaces，and Colloids Principles and Applications. 北京：化学工业出版社，2004.

[3] I. A. W. Tan，A. L. Ahmad，B. H. Hameed. Enhancement of basic dye adsorption uptake from aqueous solutions using chemically modified oil palm shell activated carbon. Colloids and Surfaces A：Physicochem. Eng. Aspects，2008，318（13）：88-96.

[4] D. Kavitha，C. Namasivayam，Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. Bioresource Technology，2007，98（1）：14-21.

[5] Oualid Hamdaoui，Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. Journal of Hazardous Materials，B2006，135（13）：264-273.

[6] Julide Yener，Turkan Kopac，Gulsen Dogu，Timur Dogu. Dynamic analysis of sorption of Methylene Blue dye on granular and powdered activated carbon. Chemical Engineering Journal，2008，144（3）：400-406.

[7] Ola Abdelwahab. Evaluation of the use of loofa activated carbons as potential adsorbents for aqueous solutions containing dye. Desalination，2008，222（13）：357-367.

[8] S. Karaca，A. Gürses，R. Bayrak. Investigation of applicability of the various adsorption models of methylene blue adsorption onto lignite/water interface. Energy Conversion and Management，2005，46（1）：33-46.

[9] Ting-Chu Hsu，Chung-Chin Yu，Chin-Ming Yeh. Adsorption of Cu^{2+} from water using raw and modified coal fly ashes. Fuel，2008，87（7）：1355-1359.

[10] 沈秋仙，莫建军，雄春华. 亚胺基二乙酸树脂对镧（Ⅲ）的吸附及其机制. 中国稀土学报，2003，21（4）：4211-4214.

[11] 孙家寿，张泽强，刘羽，等. CTMAB 交联雷托石吸附苯胺废水的研究. 离子交换与吸附，2002，18（2）：223-231.

[12] 刘转年. 煤基超细复合吸附剂的制备及吸附特性研究. 西安建筑科技大学博士论文，2004.
[13] Yasemin Bulut，Haluk Aydin. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. Desalination，2006，194 (1-3)：259-267.
[14] T. Mathialagan，T. Viraraghavan. Adsorption of cadmium from aqueous solution by perlite. Journal of hazardous materials，2002，B94：291-303.
[15] C. Namasivayam，D. Kavitha. Adsorptive removal of 2-chlorophenol by low-cost coir pitch. Journal of Hazardous Materials，2003，B98：257-274.
[16] M. Otero，F. Rozada，L. F. Calvo，et. al. Kinetic and equilibrium modeling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges. Biochemical Engineering Journal，2003，15 (1)：59-68.
[17] 张秀军，郎惠云. 壳聚糖亚铁螯合物的合成及吸附动力学. 应用化学，2003，20 (8)：749-753.
[18] 林翠英，李凌. 有机膨润土吸附水中苯酚的动力学. 环境科学学报，2003，23 (6)：719-741.
[19] 刘家祺. 分离过程与技术. 天津：天津大学出版社，2001.
[20] 余兰兰. 污泥吸附剂的制备及应用研究. 南京理工大学博士论文，2006.
[21] Parinda Suksabye，Paitip Thiravetyan，Woranan Nakbanpote. Column study of chromium (Ⅵ) adsorption from electroplating industry by coconut coir pith. Journal of Hazardous Materials，2008，160 (1)：56-62.
[22] Zümriye Aksu，Şeyda Şen Çağatay，Ferda Gőnen. Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried Rhizopusarrhizus：Determination of column capacity. Journal of Hazardous Materials，2007，143 (1-2)：362-371.
[23] Chun Yang Yina，Mohd Kheireddine Aroua，Wan Mohd AshriWan Daud. Fixed-bed adsorption of metal ions from aqueous solution on polyethyleneimine-impregnated palm shell activated carbon. Chemical Engineering Journal，2009，148 (1)：8-14.
[24] Runping Han，Dandan Ding，Yanfang Xu，Weihua Zou，Yuanfeng Wang，Yufei Li，Lina Zou. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. Bioresource Technology，2008，99 (8)：2938-2946.
[25] 王小文主编. 水污染控制工程. 北京：煤炭工业出版社. 2002.

3 超细粉煤灰的吸附性能和机理

关于粉煤灰吸附性能的研究通常是在常规粒径下进行的，粒径范围分布广，从 1μm 到数毫米，颗粒形态、各种颗粒组合的比例各不相同，处于一种极端无序的状态，且由于其本身物理化学性质的限制，使其吸附性能不够理想，必须对其进行改性处理以提高其吸附性能。在粉体工程中，物料在机械力作用下，直观的变化是颗粒的细化、微细化和比表面积的增大。在颗粒的细化过程中，它不单是一种简单的机械物理过程，而且也是一个从量变到质变的复杂物理化学过程。所施加的机械能，除了消耗于颗粒细化上，还有相当一部分储聚在颗粒体系内部，导致颗粒晶格畸变、缺陷、无定形化、游离基生成、表面自由能增大、电子放射及出现等离子态等，促使颗粒活性提高，反应力增强，使颗粒在工业中有新的应用[1]。粉煤灰颗粒被粉碎，在断裂面出现了不饱和键和带电的结构单元，使其处于不稳定的高能态，从而增加颗粒活性，提高其表面的吸附能力。同时，细磨、超细磨导致其表面富含不饱和键及有残余电荷的活化位，促进离子交换或置换能力的提高。周敏等[2]通过对机械磨细后的粉煤灰的分析研究表明，粉煤灰机械磨细后，表面结构缺陷增多，破碎面的断键和不饱和键数量增加，比表面积增大，孔隙率增加，因而活性增强。方军良等[3]研究表明，粉煤灰经机械粉磨后，含玻璃珠的粗颗粒即微珠黏联体被分散成单个微珠，较大的玻璃体和炭粒变成细屑，颗粒表面积增大；薄壁空心颗粒被挤破，其内部的微珠外露分散，形成大量的新表面和表面活性中心。对粉煤灰超细处理能够提高其表面化学反应活性[4]。

本次以三个不同电厂粉煤灰为原料，球磨不同时间得到超细粉煤灰。研究超细粉煤灰对水溶液中典型染料亚甲基蓝（MB）和 Cr(Ⅵ) 的吸附性能和机理，探索粉煤灰资源化利用的新途径。

3.1 超细粉煤灰的性质

3.1.1 粉煤灰的化学组成

实验用原料粉煤灰分别取自陕西西安周边三个燃煤热电厂，分别记作



WFA-R，BFA-R 和 XFA-R。原料粉煤灰的化学组成采用 X 射线荧光光谱仪分析，结果见表 3.1。由表 3.1 可知，粉煤灰中含大量 SiO_2 和 Al_2O_3，其含量超过粉煤灰成分组成的 80%，CaO 含量小于 10%，说明三种粉煤灰均属低钙粉煤灰；Fe_2O_3 含量适中，其余氧化物含量较低。

表 3.1　粉煤灰化学组成/%

粉煤灰	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	TiO_2	MgO	Na_2O	其他
WFA-R	50.0	33.5	4.49	4.20	1.54	1.22	0.527	0.451	4.034
BFA-R	51.5	30.9	4.88	7.18	1.25	1.10	0.611	0.562	1.925
XFA-R	52.2	29.3	3.83	4.90	1.87	1.01	0.730	0.498	5.619

3.1.2　超细粉煤灰的激光粒度分析

将原料粉煤灰 WFA-R、BFA-R 和 XFA-R 球磨 5h 得到超细粉煤灰 WFA-B、BFA-B 和 XFA-B。原料粉煤灰和超细粉煤灰的激光粒度分析结果见图 3.1 和表 3.2。由图 3.1 和表 3.2 可知，原料粉煤灰 WFA-R、BAF-R 和 XFA-R 的平均粒径（d_{50}）分别为 6.74μm、15.75μm 和 27.43μm。经不同时间球磨以后，粉煤灰的粒径显著变小，粒径分布变窄，颗粒分布均匀。WFA-A、BFA-A、XFA-A 的平均粒径（d_{50}）分别为 3.61μm、3.61μm、2.95μm 而 WFA-B、BFA-B 和 XFA-B 的平均粒径分别达到 1.74μm、1.73μm、1.78μm。

表 3.2　粉煤灰球磨前后粒度/μm

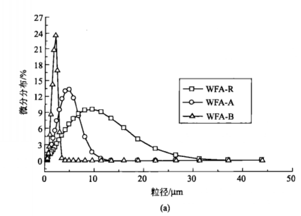
粉煤灰	d_{10}	d_{25}	d_{50}	d_{75}	d_{90}	SSA/(m^2/g)
WFA-R	1.98	3.80	6.74	10.63	14.74	1.60
WFA-A	1.50	2.39	3.61	5.02	6.43	2.28
WFA-B	1.07	1.38	1.74	2.08	2.46	3.89
BFA-R	4.07	8.36	15.75	26.03	37.39	0.81
BFA-A	1.65	2.48	3.61	4.85	6.04	2.16
BFA-B	1.04	1.37	1.73	2.08	2.46	3.93
XFA-R	7.43	14.93	27.43	44.61	63.74	0.45
XFA-A	1.59	2.22	2.95	3.74	4.40	2.41
XFA-B	1.11	1.42	1.78	2.12	2.49	3.76

注：d_{10}、d_{25}、d_{50}、d_{75}、d_{90} 表示累积 10%、25%、50%、75%、90%粒径。

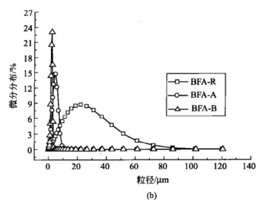
3.1.3　超细粉煤灰的 SEM 分析

粉煤灰超细前后的形貌分析采用 Quanta200 型环境扫描电镜（FEI 公司）进行，粉煤灰超细前后 SEM 照片见图 3.2。由图 3.2 可知，粉煤灰主要组成为结构疏散的多孔玻璃体和表面光滑的玻璃微珠、未燃尽炭等。经过超细粉碎

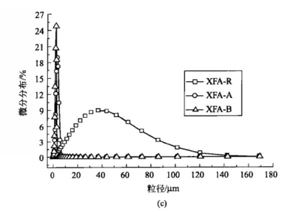




(a)



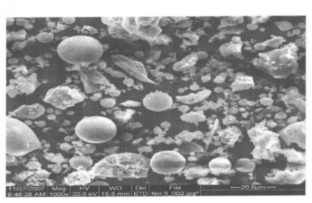
(b)



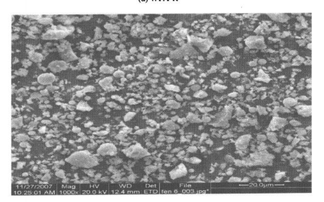
(c)

图 3.1 粉煤灰球磨前后的粒径分布

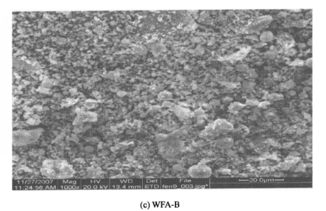




(a) WFA-R



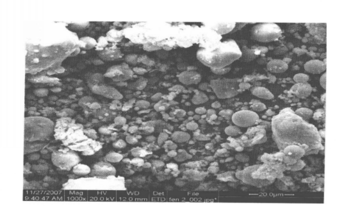
(b) WFA-A



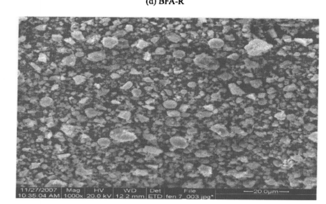
(c) WFA-B

图 3.2（a）～（c）

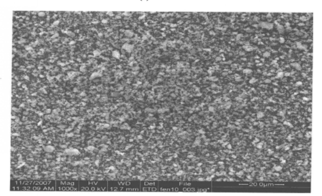




(d) BFA-R



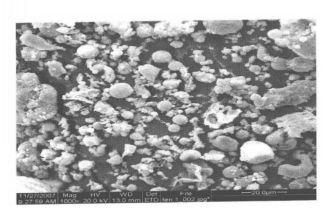
(e) BFA-A



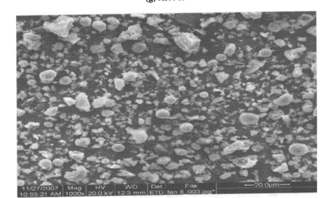
(f) BFA-B

图 3.2（d）～（f）

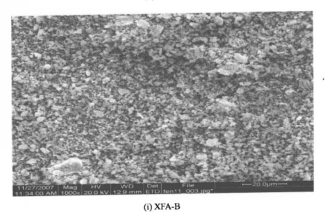




(g) XFA-R



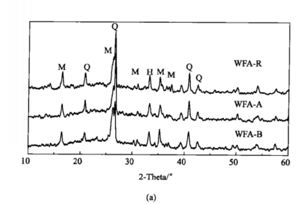
(h) XFA-A



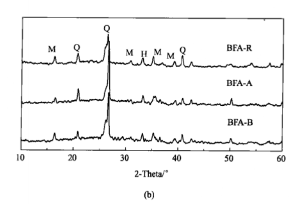
(i) XFA-B

图 3.2　粉煤灰超细前后的 SEM 照片（×1000）

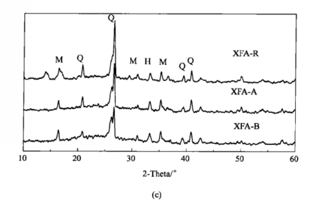




(a)



(b)



(c)

图 3.3 粉煤灰 XRD 图谱（Q 为石英，M 为莫来石，H 为铁氧化物）



后，大颗粒大部分被破碎，颗粒粒度显著变小，颗粒大小分布更加均匀。

3.1.4 超细粉煤灰的 XRD 分析

粉煤灰超细前后的 X-射线衍射分析（XRD）在 D/Max2000PC 型全自动 X 射线衍射仪（日本理学公司）上进行，结果见图 3.3。由图 3.3 可以看出，粉煤灰的矿物组成主要有石英、莫来石（$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）、赤铁矿（Fe_2O_3）。在 22～35℃的区域出现宽大衍射特征峰，表明玻璃体的存在；XRD 图谱上存在许多弥散状的峰包隆起，此峰包范围大小可相对表示粉煤灰中玻璃体的含量，粉煤灰超细后衍射强度降低，其峰包面积小于原粉煤灰，说明超细处理使粉煤灰的玻璃体结构部分被破坏。

3.2 超细粉煤灰的吸附性能和机理

3.2.1 吸附动力学

分别准确量取数份不同浓度的亚甲基蓝（MB）溶液或Cr(Ⅵ)溶液各 50mL，加入 0.50g 粉煤灰或超细粉煤灰，25℃恒温振荡 180min 或 150min，后离心分离，取上清液测定溶液浓度，计算吸附量。

不同吸附时间原粉煤灰及其超细粉煤灰吸附 MB 的结果见图 3.4。由图 3.4 可以看出，各粉煤灰对 MB 的吸附量在前 30min 均迅速增加，后增加速度减小，经过 120min 吸附量基本不再增加，吸附达到平衡。当吸附时间为 180min 时，超细粉煤灰 WFA-B、XFA-B 和 BFA-B 对 MB 的吸附量分别由原粉煤灰的 3.191mg/g、3.011mg/g 和 2.752mg/g 增加到 5.647mg/g-4.562mg/g 和 3.391mg/g，分别增加 76.97%、51.51%和 23.22%。原粉煤灰

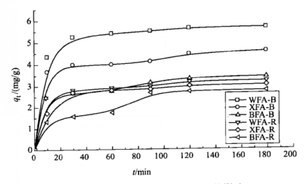


图 3.4 时间对粉煤灰吸附 MB 的影响



和超细粉煤灰对 MB 的吸附性能呈现现出相同的规律，即 WFA-R>XFA-R>BFA-R 和 WFA-B>XFA-B>BFA-B。这个顺序与粉煤灰粒度由小到大的顺序相一致。而由粉煤灰元素分析结果可知，WFA-R 的 C 含量最低为 1.371%，BFA-R 居中为 2.681%，XFA-R 最高为 2.884%，而这个顺序与粉煤灰吸附 MB 的结果顺序并不一致，甚至相反，说明影响粉煤灰吸附的最重要的因素是粉煤灰的粒度而不是 C 含量。

粉煤灰对 MB 的吸附包括物理吸附和化学吸附。物理吸附由粉煤灰与 MB 分子间通过分子间引力产生吸附，受粉煤灰的多孔性及比表面积决定。化学吸附主要是由于其表面具有大量 Si、Al 等活性点，由这些活性点所组成的 Si-O-Si 键、Al-O-Al 键能与具有一定极性的有害分子产生偶极-偶极键的吸附。因此影响粉煤灰吸附性能的因素主要有两个，一是颗粒粒度和比表面积，其次为粉煤灰中活性组分（$SiO_2+Al_2O_3$）的含量；除此之外，粉煤灰中 CaO 的含量会影响溶液的 pH 值，从而影响吸附性能。对于三种原粉煤灰，WFA-R 粒度最小，比表面积最大，活性组分含量最大为 83.5%，所以其吸附性能最好；而对 XFA-R 和 BFA-R，尽管 BFA-R 的粒度较小，比表面积较大，但因为 BFA-R 中 CaO 的含量为 7.18%，明显大于 XFA-R，导致其吸附量下降，从而使 BFA 的吸附量小于 XFA-R。而对于超细粉煤灰，粒度基本一致，吸附性能主要由其活性组分含量所决定。WFA-B、XFA-B 和 BFA-B 的活性组分含量分别为 82.5%，81.6%和 81.0%，故其吸附性能 WFA-B>XFA-B>BFA-B。三种超细粉煤灰对 MB 的吸附量与原粉煤灰相比，增加幅度不同的主要原因也是由于其活性组分（$SiO_2+Al_2O_3$）含量不同所致。WFA-B 中的活性组分在超细粉煤灰中含量最高，所以其吸附量增加幅度最大。BFA-B 中的活性组分含量与 BFA-R 相比减少 1.4%，减小幅度最大，所以 BFA-B 的吸附量增加最小。

将不同吸附时间粉煤灰和超细粉煤灰吸附 MB 的数据分别用 Lagergren 一级吸附速率方程［式(2.25)］和二级吸附速率方程［式(2.28)］进行线性回归，结果见图 3.5、图 3.6。根据吸附动力学方程所求出的动力学参数见表 3.3。由表可以看出，超细粉煤灰的吸附数据用二级吸附速率方程回归的线性相关系数均明显大于用 Lagergren 一级吸附速率方程，且由方程计算得出的平衡吸附量（$q_{e,c}$）与实验所得平衡吸附量（q_e）非常接近。说明三种超细粉煤灰对 MB 的吸附符合二级吸附速率方程。超细粉煤灰 WFA-B、XFA-B、BFA-B 吸附 MB 的二级吸附速率常数分别为 5.038×10^{-2}g/(mg·min)、3.216×10^{-2}g/(mg·min) 和 2.878×10^{-2}g/(mg·min)；原料粉煤灰 WFA-R、XFA-R 和 BFA-R 吸附 MB 的二级吸附速率常数分别为 5.580×10^{-2}g/(mg·min)、4.419×10^{-2}g/(mg·min) 和 1.024×10^{-2}g/(mg·min)。



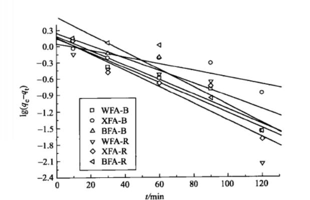


图 3.5 粉煤灰吸附 MB 的 Lagergren 一级吸附动力学方程回归

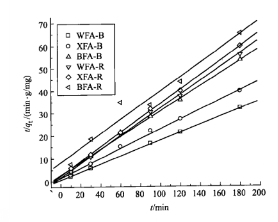


图 3.6 粉煤灰吸附 MB 的二级吸附动力学方程回归

表 3.3 粉煤灰吸附 MB 的一级和二级动力学回归参数

粉煤灰	q_e /(mg/g)	Lagergren 一级			Lagergren 二级		
		k_1/(10^{-2} min^{-1})	$q_{e,c}$ /(mg/g)	R^2	k_2/[10^{-2}g /(mg·min)]	$q_{e,c}$ /(mg/g)	R^2
WFA-B	5.647	3.086	1.542	0.965	5.038	5.747	0.999
XFA-B	4.562	1.451	1.125	0.888	3.216	4.651	0.998
BFA-B	3.391	2.695	1.762	0.925	2.878	3.559	0.998
WFA-R	3.191	3.501	1.455	0.855	5.580	3.268	0.999
XFA-R	3.011	3.155	1.406	0.934	4.149	3.145	0.999
BFA-R	2.752	3.684	3.491	0.940	1.204	3.165	0.979



根据 Weber-Morris 方程［式(2.23)］，如果吸附过程符合颗粒内扩散过程，由 $q_t \sim t^{1/2}$ 作图，可得一条直线，其斜率即为颗粒内扩散速率常数。三种原料粉煤灰和超细粉煤灰吸附 MB 的 $q_t \sim t^{1/2}$ 关系见图 3.7。由图所求出的颗粒内扩散速率常数（k_{id}）和相关参数见表 3.4。可知看出，三种粉煤灰和超细粉煤灰吸附 MB 的过程均较好地符合颗粒内扩散控制过程。说明吸附过程均由颗粒内扩散控制。超细粉煤灰 WFA-B、XFA-B 和 BFA-B 的颗粒内扩散速率常数（k_{id}）分别为 0.115mg/(g·min$^{1/2}$)、0.085mg/(g·min$^{1/2}$)、0.101mg/(g·min$^{1/2}$)。而原粉煤灰 WFA-R、XFA-R 和 BFA-R 的颗粒内扩散速率常数分别为 0.067mg/(g·min$^{1/2}$)、0.109mg/(g·min$^{1/2}$)、0.160mg/(g·min$^{1/2}$)。

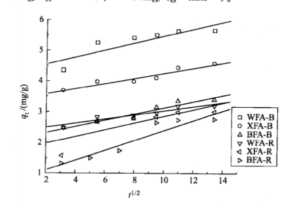


图 3.7 超细粉煤灰吸附 MB 的 q_t 与 $t^{1/2}$ 关系曲线

表 3.4 粉煤灰吸附 MB 的颗粒内扩散速率常数

粉煤灰	k_{id}/[mg/(g·min$^{1/2}$)]	C	R^2
WFA-B	0.115	4.317	0.875
XFA-B	0.085	3.401	0.958
BFA-B	0.101	2.116	0.966
WFA-R	0.067	2.357	0.953
XFA-R	0.109	1.757	0.845
BFA-R	0.160	0.783	0.926

不同时间粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的结果见图 3.8。由图 3.8 可以看出，各粉煤灰对 Cr(Ⅵ) 的吸附量在前 30min 均迅速增加，后增加幅度减小，经过 120min 后吸附量基本不再增加，吸附达到平衡。与原粉煤灰相比，三种超细粉煤灰对 Cr(Ⅵ) 的吸附量均有明显增加。当吸附时间为 150min 时，超细粉煤灰 WFA-B、XFA-B 和 BFA-B 对 Cr(Ⅵ) 的吸附量分别由原粉煤灰的 1.137mg/g、1.338mg/g 和 1.084mg/g 增加到 1.629mg/g、1.487mg/g 和

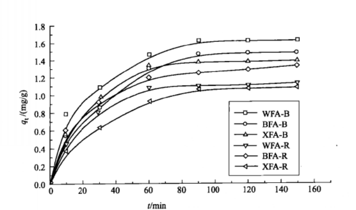


图 3.8 时间对粉煤灰吸附 Cr(VI) 的影响

1.395mg/g，分别增加了 43.27%、11.14%和 28.69%。

将不同吸附时间原料粉煤灰和超细粉煤灰对 Cr(Ⅵ) 的吸附数据分别用 Lagergren 一级吸附速率方程［式(2.25)］和二级吸附速率方程［式(2.28)］进行线性回归，结果见图 3.9、图 3.10 和表 3.5。由表 3.5 可以看出，原料粉煤灰和超细粉煤灰对 Cr(Ⅵ) 的吸附数据用二级吸附速率方程回归的线性相关系数（R^2）均大于 0.99，明显大于用 Lagergren 一级吸附速率方程回归的线性相关系数，且由方程所计算出的平衡吸附量（$q_{e.c}$）与实验所得平衡吸附量（q_e）非常接近。说明原料粉煤灰和超细粉煤灰对 Cr(Ⅵ) 的吸附符合二级动力学方程。超细粉煤灰 WFA-B、XFA-B 和 BFA-B 对 Cr(Ⅵ) 的二级吸附速率常数分别为 3.587×10^{-2}g/(mg·min)、2.278×10^{-2}g/(mg·min)、4.387×10^{-2}g/(mg·min)，而原料粉煤灰 WFA-R、XFA-R 和 BFA-R 对 Cr(Ⅵ) 的二级吸附速率常数分别为 5.386×10^{-2}g/(mg·min)、4.500×10^{-2}g/(mg·min) 和 3.045×10^{-2}g/(mg·min)。

表 3.5 粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的一级和二级吸附速率方程回归参数

粉煤灰	q_e /(mg/g)	Lagergren 一级			Lagergren 二级		
		k_1/(10^{-2} L/min)	$q_{e.c}$ /(mg/g)	R^2	k_2/(10^{-2}g /mg·min)	$q_{e.c}$ /(mg/g)	R^2
WFA-B	1.629	4.882	1.750	0.938	3.587	1.821	0.998
BFA-B	1.487	4.767	2.042	0.981	2.278	1.776	0.996
XFA-B	1.395	3.915	0.982	0.956	4.387	1.553	0.998
WFA-R	1.137	2.994	0.627	0.914	5.386	1.261	0.998
BFA-R	1.338	2.533	0.813	0.982	4.500	1.466	0.999
XFA-R	1.084	4.03	0.797	0.985	3.045	1.294	0.997



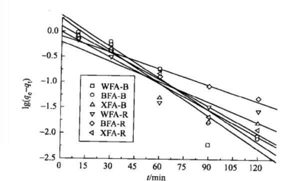


图 3.9 粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的 Lagergren 一级吸附速率方程式回归

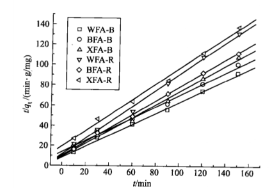


图 3.10 粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的二级吸附速率方程式回归

3.2.2 吸附等温线

准确称取一定量的超细粉煤灰样品，分别加入一定浓度和体积的MB溶液或Cr(Ⅵ) 溶液中，25℃恒温振荡 3h 后取出并离心分离，取上层清液测定溶液浓度，计算平衡吸附量。

超细粉煤灰 WFA-B、XFA-B 和 BFA-B 吸附 MB 的吸附等温线见图 3.11。由图 3.11 可以看出，三种超细粉煤灰中 WFA-B 对 MB 的吸附性能最好，XFA-B 次之，BFA-B 最差，该结果与动力学研究结果一致。将三种超细粉煤灰的吸附等温线数据分别用 Langmuir 吸附等温式［式(2.2)］和 Freundlich 吸附等温式［式(2.5)］进行线性回归，计算出的相关参数见表 3.6。由表 3.6 中的线性相关系数（R^2）可以看出，三种超细粉煤灰对 Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式都有较好的回归结果。相对来说，WFA-B 对 MB 的



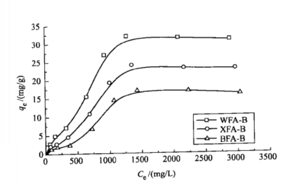


图 3.11 超细粉煤灰吸附 MB 的吸附等温曲线（25℃）

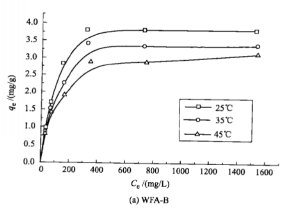
表 3.6 超细粉煤灰吸附 MB 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线回归数据

粉煤灰	Langmuir			Freundlich		
	Q^0/(mg/g)	b /(10^{-3}L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
WFA-B	38.91	0.985	0.988	0.115	1.342	0.970
XFA-B	22.17	1.086	0.950	0.049	1.236	0.966
BFA-B	14.73	0.965	0.945	0.022	1.157	0.955

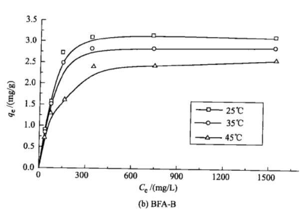
吸附符合 Langmuir 吸附等温式，而 XFA-B 和 BFA-B 对 MB 的吸附更符合 Freundlich 吸附等温式。由 Langmuir 吸附等温式所得到的 WFA-B、XFA-B 和 BFA-B 吸附 MB 的单分子层饱和吸附量 Q^0 分别为 38.91mg/g、22.17mg/g 和 14.73mg/g。利用 Freundlich 吸附等温式求出的 WFA-B、XFA-B 和 BFA-B 吸附 MB 的参数 n 分别为 1.342、1.236 和 1.157，均大于 1，为优惠吸附。三种超细粉煤灰对 MB 的吸附分别符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式的主要原因是由于粉煤灰中活性组分的含量不同所致。对于 WFA-B，其活性组分含量最高，为 82.5%，化学吸附的活性点位多，而 XFA-B 和 BFA-B 的活性组分含量分别为 81.6%和 81.0%，相对较低且比较接近，均小于 WFA-B 的活性组分含量。

图 3.12 为超细粉煤灰 WFA-B、XFA-B 和 BFA-B 在不同温度下吸附 Cr(Ⅵ)的吸附等温线。由图可知，三种超细粉煤灰对 Cr(Ⅵ) 的吸附量随着温度的升高都有不同程度的降低，说明吸附为放热过程。在同一温度下，WFA-B 对 Cr(Ⅵ) 的吸附性能最好，BFA-B 次之，XFA-B 最差。这个顺序与三种粉煤灰中 Al_2O_3 的含量由大到小的顺序相一致，说明在粉煤灰粒度相近的情况下，导致吸附性能差异的主要因素是超细粉煤灰中的 Al_2O_3。

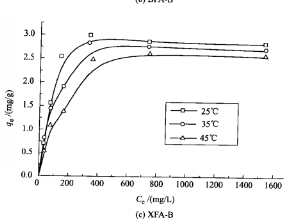
将超细粉煤灰 WFA-B、XFA-B 和 BFA-B 对 Cr(Ⅵ) 的吸附等温线数据分



(a) WFA-B



(b) BFA-B



(c) XFA-B

图 3.12　不同温度下 Cr(Ⅵ) 的吸附等温线



别用 Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式进行线性回归，相关参数见表 3.7。由表 3.7 中的相关系数（R^2）可以看出，超细粉煤灰 WFA-B、XFA-B 和 BFA-B 在不同温度下对 Langmuir 吸附等温式回归的相关系数明显高于 Freundlich 吸附等温式，说明超细粉煤灰对 Cr(Ⅵ) 的吸附符合 Langmuir 吸附等温式。

表 3.7　超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线参数

粉煤灰	T/K	Lagergren			Freundich		
		Q^0 /(mg/L)	b/(10^{-3} L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
WFA-B	298K	4.808	8.173	0.997	0.379	2.843	0.906
	308K	4.119	7.911	0.997	0.316	2.798	0.918
	318K	3.749	7.571	0.996	0.293	2.882	0.945
BFA-B	298K	4.173	8.737	0.989	0.420	3.326	0.832
	308K	3.600	8.617	0.991	0.341	2.972	0.874
	318K	2.872	8.451	0.992	0.268	2.997	0.832
XFA-B	298K	4.335	5.849	0.977	0.308	2.861	0.843
	308K	3.177	5.528	0.995	0.356	3.250	0.907
	318K	3.315	4.973	0.989	0.145	2.333	0.892

超细粉煤灰 WFA-B、XFA-B 和 BFA-B 吸附 Cr(Ⅵ) 的 $\ln b \sim 1/T$ 关系曲线见图 3.13。由图 3.13 可知该曲线为一条直线，根据直线的斜率和截距，求出超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的热力学参数见表 3.8。由表 3.8 可以看出，WFA-B、XFA-B 和 BFA-B 吸附 Cr(Ⅵ) 的吸附 ΔG^0 均为负值，说明吸附为自发过程；ΔH^0 小于 0，吸附为放热过程；对于 WFA-B、BFA-B 和 XFA-B 吸附 Cr(Ⅵ) ΔH^0 值分别为 −2.00kJ/mol、−0.77kJ/mol 和 −4.37kJ/mol，而范德华力的作用能一般在 10kJ/mol 以下，这说明超细粉煤灰与 Cr(Ⅵ) 之间的作用是范德华力实现的，吸附为物理吸附。因此，超细粉煤灰的比表面积、表面活性对吸附起着决定性的作用。

表 3.8　超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的热力学参数

粉煤灰	T/K	ΔG^0/(kJ/mol)	ΔH^0/(kJ/mol)	ΔS^0/[J/(mol·K)]	R^2
WFA-B	298K	−15.00	−2.00	43.57	0.96
	308K	−15.42			
	318K	−15.80			
BFA-B	298K	−14.92	−0.77	48.27	0.93
	308K	−15.65			
	318K	−14.88			
XFA-B	298K	−14.17	−4.37	32.72	0.99
	308K	−14.42			
	318K	−14.69			

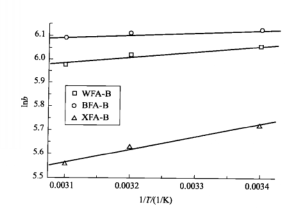


图 3.13　超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的关系曲线

3.2.3　溶液浓度对吸附的影响

称取一定量的超细粉煤灰，分别加入 50mL 不同浓度的亚甲基蓝溶液或Cr(Ⅵ) 溶液中，25℃恒温振荡 180min 后离心分离，取上层清液测定溶液浓度。粉煤灰对不同起始浓度 MB 溶液的吸附结果见图 3.14。由图 3.14 可知，随着吸附质起始浓度的增加，超细粉煤灰 WFA-B、XFA-B 和 BFA-B 的单位吸附量增加。在其他条件不变的条件下，吸附质浓度增加，吸附剂表面和溶液主体的浓度差增加，吸附推动力增大，单位吸附量增加。

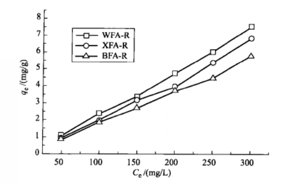


图 3.14　起始浓度对超细粉煤灰吸附 MB 的影响

3.2.4　投加量对吸附的影响

取一定浓度的亚甲基蓝溶液或Cr(Ⅵ) 溶液 50mL，分别加入 0.5g、1.0g、1.5g、2.0g、2.5g、3.0g 粉煤灰，于 25℃的恒温振荡器中振荡 120min 后离



心分离，取上层清液测定溶液浓度。

不同投加量条件下粉煤灰对 MB 的吸附情况见图 3.15。由图可知，三种粉煤灰随着投加量的增加，吸附量均呈现减小的趋势且减小程度逐渐降低。在吸附质浓度及其他条件不变的情况下，吸附剂投加量增加，活性吸附点位数量增加，单位吸附量下降。随着投加量的进一步减少，活性点位数量变化减少，吸附量减小幅度减小。

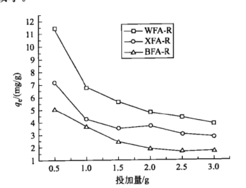


图 3.15 投加量对超细粉煤灰吸附 MB 的影响

3.2.5 pH 值对吸附的影响

取浓度为 100mg/L MB 溶液或 Cr(Ⅵ) 溶液各 50mL，加入 0.5g 粉煤灰，用 0.1mol/L 的 HCl 和 0.1mol/L NaOH 溶液调整溶液至相应 pH 值，在 25℃ 恒温振荡 120min 后离心分离，取上层清液测定溶液浓度。

不同 pH 值条件下超细粉煤灰吸附 MB 的结果见图 3.16。由图可知，当 pH 由 2 增加到 8 时，粉煤灰对 MB 的吸附量增加。pH 值继续增加到 12 时，

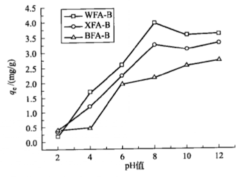


图 3.16 pH 值对粉煤灰吸附 MB 吸附的影响

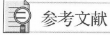
吸附量继续增加或略有减小。其主要原因是随着 pH 值的增加，粉煤灰表面的电负性增加，有利于对阳离子的吸附。

3.3 本章小结

① 与原粉煤灰相比，超细粉煤灰 WFA-B、XFA-B 和 BFA-B 对 MB 和 Cr(Ⅵ)的吸附量分别增加 76.97%、51.51%、23.22%和 43.27%、11.14%、28.69%。原粉煤灰和超细粉煤灰对 MB 和Cr(Ⅵ)的吸附动力学符合二级吸附速率方程。粉煤灰和超细粉煤灰原吸附 MB 的过程均由颗粒内扩散控制。

② 超细粉煤灰对 MB 的吸附性能为：WFA-B>XFA-B>BFA-B。WFA-B 对 MB 的吸附符合 Langmuir 吸附等温式，XFA-B 和 BFA-B 对 MB 的吸附符合 Freundlich 吸附等温式。

③ 不同化学组成超细粉煤灰对Cr(Ⅵ)的吸附性能不同。随着温度的升高，超细粉煤灰对Cr(Ⅵ)的吸附量减小，吸附为放热过程。超细粉煤灰对Cr(Ⅵ)吸附的 ΔG^0 和 ΔH^0 为均负值，吸附为自发放热过程。



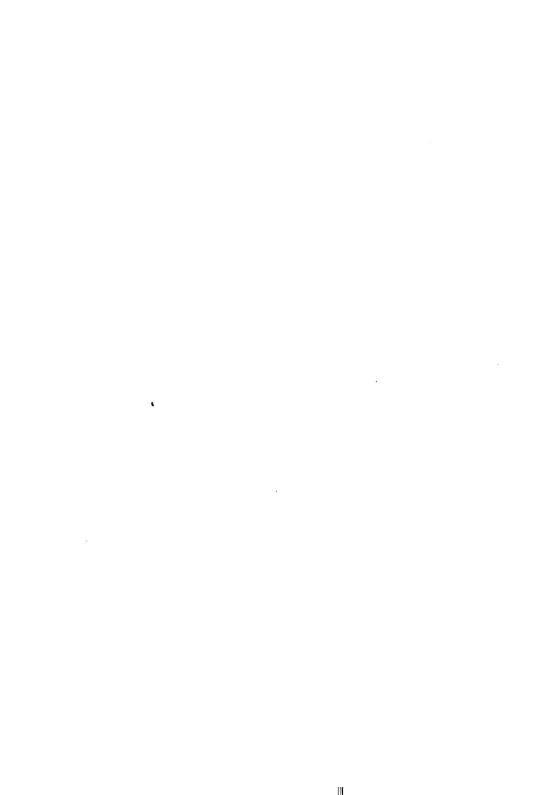
[1] 方莹，芋艳梅，张少明. 机械力化学效应对煤矸石物理性能的影响. 材料科学与工艺，2008，16 (2)：290-292.

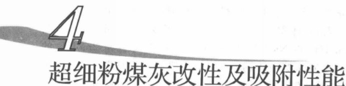
[2] 周敏，周士琼，汪冬冬等. 磨细粉煤灰与超细粉煤灰的性能对比实验研究. 粉煤灰综合利用，2005，(4)：38.

[3] 方军良，陆文雄，徐彩宣. 粉煤灰的活性激发技术及机理研究进展. 上海大学学报，2002，8 (3)：256-260.

[4] 任俊，沈健，卢寿慈颗粒分散科学与技术. 北京：化学工业出版社，2005.







超细粉煤灰改性及吸附性能

近年来，粉煤灰的环保利用价值正日益受到重视，利用粉煤灰良好的吸附性能，作为廉价吸附剂将其资源化利用，用于吸附去除废水中的污染物质一直是研究的热点。对粉煤灰进行改性处理，是提高粉煤灰吸附性能的有效途径。王淑勤等[1]改性活化了8种粉煤灰，考察了各种因素对甲醛吸附效率的影响。用亚硫酸氢钠和碳酸钠改性的粉煤灰对甲醛的吸附效率达60%。彭荣华等[2]在粉煤灰中加入一定量的硫铁矿烧渣和适量的固体NaCl，在90℃下用硫酸废液搅拌浸取2.5h后在300℃下焙制，得到改性粉煤灰。其探讨了改性粉煤灰去除工业电镀废水中重金属离子 Cr^{6+}、Pb^{2+}、Cu^{2+}、Cd^{2+} 的适宜条件。肖文香等[3]用水泥对电厂粉煤灰进行改性，最佳条件下，改性粉煤灰对Cr(Ⅵ)的去除率达95%以上。朱洪涛[4]采用添加熟石灰并升温活化的方法对粉煤灰进行改性，一定条件下脱色率可达98%以上。曹先艳等[5]用聚二甲基二烯丙基氯化铵改性粉煤灰处理实际染料废水。改性粉煤灰对各种染料均有较好的处理效果，处理后的粉煤灰可用于生产水泥。Shaobin Wang[6]等用粉煤灰和红泥吸附水溶液中碱性染料亚甲蓝，样品分别用热处理和化学处理。粉煤灰的吸附量为 1.4×10^{-5} mol/g，好于红泥。热处理降低了粉煤灰的吸附性能，而经过 HNO_3 处理粉煤灰的吸附量提高为 2.4×10^{-5} mol/g。

粉煤灰超细处理可以明显增加粉煤灰的表面反应活性，也有利采用化学改性的方法进一步改善超细粉煤灰的吸附性能。本实验采用不同的化学试剂对超细粉煤灰WFA-B、XFA-B和BFA-B进行改性处理，研究改性超细粉煤灰对水溶液中Cr(Ⅵ)的吸附性能和机理，探索提高粉煤灰的吸附性能的新途径。

4.1 超细粉煤灰改性及其机理

4.1.1 超细粉煤灰改性

将一定量的超细粉煤灰WFA-B、BFA-B和XFA-B分别与改性剂溶液混



合搅拌 30min 后离心分离，水洗至中性后烘干，磨细得到改性超细粉煤灰。超细粉煤灰质量与改性剂溶液体积为 1∶4。改性剂分别采用 2mol/L 的 HCl、1mol/L 的 H_2SO_4、2mol/L 的 NaOH、2mol/L 的 $Ca(OH)_2$ 和 2mol/L 的 Na_2CO_3。改性超细粉煤灰对水溶液中的 Cr(Ⅵ) 的吸附性能见图 4.1。由图 4.1 可知，经过不同改性剂改性以后，超细粉煤灰对 Cr(Ⅵ) 的吸附能力都有明显的提高，其中 $Ca(OH)_2$ 改性的三种超细粉煤灰对 Cr(Ⅵ) 的吸附效果最好，将经过 $Ca(OH)_2$ 改性的 WFA-B、BFA-B 和 XFA-B 分别记作 MWFA-B、MBFA-B 和 MXFA-B。改性前后超细粉煤灰对 Cr(Ⅵ) 的去除率分别由未改性的 27.17% 、24.79%和 22.41%增加到 81.87%、78.54%和 77.12%。分别提高 2.01 倍、2.16 倍和 2.44 倍。

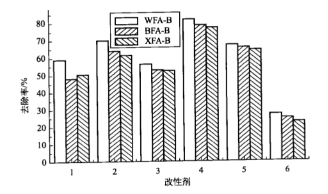


图 4.1　不同改性剂改性超细粉煤灰对 Cr^{6+} 的吸附效果

[1—2mol/L HCl；2—1mol/L H_2SO_4；3—2mol/L NaOH；4—2mol/L $Ca(OH)_2$；5—2mol/L Na_2CO_3；6—未改性]

4.1.2　超细粉煤灰改性机理

粉煤灰是原煤经过高温燃烧后产生的，主要化学成分为 SiO_2、Al_2O_3 为酸性氧化物，呈玻璃态 $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 形式存在，难以与其他试剂发生反应。通过超细处理，一方面粉碎粗大多孔的玻璃体，解除玻璃体颗粒黏结，改善表面性质；另一方面，粗大玻璃体和颗粒黏连的破坏，破坏了玻璃体表面坚实的保护膜，使内部可溶的 SiO_2、Al_2O_3 溶出、断键增多，比表面积增大，反应接触面增加，化学活性增加。$Ca(OH)_2$ 与玻璃体反应使其溶解，产生大量孔隙并生成新的物质。$Ca(OH)_2$ 与粉煤灰之间发生如下主要反应：

$$m\mathrm{Ca(OH)_2} + n\mathrm{SiO_2} + y\mathrm{H_2O} = (\mathrm{CaO})_m(\mathrm{SiO_2})_n(\mathrm{H_2O})_{y+m-1}$$

$$m\mathrm{Ca(OH)_2} + x\mathrm{Al_2O_3} + y\mathrm{H_2O} = (\mathrm{CaO})_m(\mathrm{Al_2O_3})_x(\mathrm{H_2O})_{y+m-1}$$



$$mCa(OH)_2+nSiO_2+xAl_2O_3+yH_2O = (CaO)_m(SiO_2)_n(Al_2O_3)_x(H_2O)_{y+m-1}$$

水合硅铝酸盐均为粗大纤维状凝聚体，相互交叉构成空间结构，增加了比表面积（因客观条件限制，未对改性前后粉煤灰的比表面积进行分析），提高了其表面化学活性，从而提高了其吸附性能。

4.2 改性超细粉煤灰吸附性能和机理

4.2.1 吸附动力学

不同时间 MWFA-B、MBFA-B 和 MXFA-B 吸附 Cr(Ⅵ) 的结果见图 4.2。由图 4.2 可以看出，MWFA-B、MBFA-B 和 MXFA-B 对 Cr(Ⅵ) 的吸附量在前 30min 均迅速增加，后增加速度减小，经过 120min 吸附量不再增加，吸附达到平衡。三种改性超细粉煤灰对 Cr(Ⅵ) 的吸附性能 MWFA-B 最好，MBFA-B 次之，MXFA-B 最差。

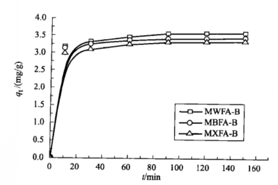


图 4.2 吸附时间对改性超细粉煤灰吸附 Cr^{6+} 的影响

将不同吸附时间 MWFA-B、MBFA-B 和 MXFA-B 吸附 Cr(Ⅵ) 数据分别用 Lagergren 一级吸附速率方程 [式(2.25)] 和二级吸附速率方程 [式(2.28)] 进行线性回归，结果见图 4.3 和图 4.4，根据吸附动力学方程所求出的动力学参数见表 4.1。由表 4.1 可以看出，MWFA-B、MBFA-B 和 MXFA-B 吸附Cr(Ⅵ)的数据用二级吸附速率方程回归的线性相关系数均大于用 Lagergren 一级吸附速率方程回归的线性相关系数，且有方程计算得出的平衡吸附量（$q_{e,c}$）与试验所得平衡吸附量（q_e）非常接近。说明三种改性超细粉煤灰对 Cr(Ⅵ) 的吸附符合二级吸附速率方程。MWFA-B、MBFA-B 和 MXFA-B 吸附 Cr(Ⅵ) 二级吸附速率常数分别 0.122g/(mg · min)、0.177g/(mg · min) 和 0.132g/(mg · min)。



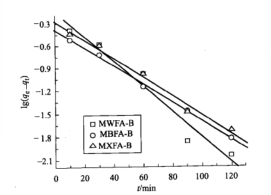


图 4.3 改性超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的一级吸附速率方程回归

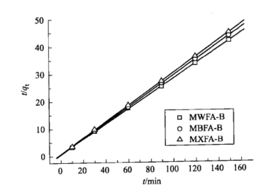


图 4.4 改性超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的二级吸附速率方程回归

表 4.1 改性超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的 Lagergren 一级吸附速率方程和二级吸附速率方程回归参数

改性超细粉煤灰	q_e /(mg/g)	Lagergren 一级			Lagergren 二级		
		k_1 /(10^{-2} L/min)	$q_{e,c}$ /(mg/g)	R^2	k_2 /[g/(mg min)]	$q_{e,c}$ /(mg/g)	R^2
MWFA-B	3.59	3.799	0.709	0.979	0.122	3.65	0.999
MBFA-B	3.45	2.764	0.408	0.998	0.177	3.48	0.999
MXFA-B	3.35	2.856	0.527	0.994	0.132	3.40	0.999

根据 Weber-Morris 方程，改性超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的 $q_t \sim t^{1/2}$ 关系见图 4.5。可知看出，改性超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的 $q_t \sim t^{1/2}$ 曲线的线性较好，三种改性超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的过程均较好地符合颗粒内扩散控制过程，吸附过程均由颗粒内扩散控制。由图 4.5 所求出的颗粒内扩散速率常数 (k_{id})

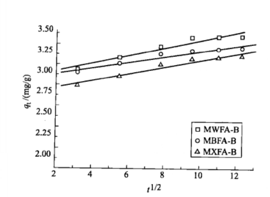


图 4.5 改性超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的 $q_t \sim t^{1/2}$ 关系曲线

和相关参数见表 4.2。由表 4.2 可知 MWFA-B、MBFA-B 和 MXFA-B 吸附 Cr（Ⅵ）的 k_{id} 分别为 0.047mg/(g·min$^{1/2}$)、0.034mg/(g·min$^{1/2}$) 和 0.042mg/(g·min$^{1/2}$)。

表 4.2 改性超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的颗粒内扩散速率常数

改性超细粉煤灰	k_{id}/[mg/(g·min$^{1/2}$)]	C	R^2
MWFA-B	0.047	3.069	0.967
MBFA-B	0.034	3.068	0.865
MXFA-B	0.042	2.880	0.972

4.2.2 吸附热力学

图 4.6～图 4.8 分别为改性超细粉煤灰 MWFA-B、MBFA-B 和 MXFA-B 在不同温度下吸附 Cr（Ⅵ）的吸附等温线。由图可知，MWFA-B 对 Cr(Ⅵ) 的吸附性能最好，MBFA-B 次之，MXFA-B 最差。分别对改性超细粉煤灰

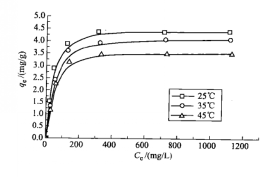


图 4.6 不同温度下 MWFA-B 对 Cr(Ⅵ) 的吸附等温线



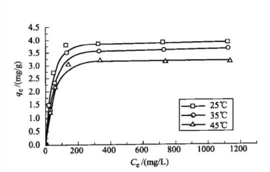


图 4.7 不同温度下 MBFA-B 对 Cr(Ⅵ) 的吸附等温线

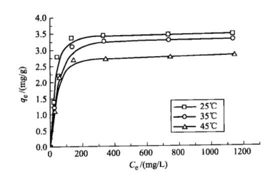


图 4.8 不同温度下 MXFA-B 对 Cr(Ⅵ) 的吸附等温线

MWFA-B、MBFA-B 和 MXFA-B 在不同温度下的吸附等温线数据采用 Langmuir 吸附等温式［式(2.2)］和 Freundlich 吸附等温式［式(2.5)］进行回归处理，结果见表 4.3。由表 4.3 可以看出，3 种改性超细粉煤灰在不同温

表 4.3 改性超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的 Langmuir 吸附和 Freundlich 吸附等温式回归结果

改性超细粉煤灰	T/K	Langmuir			Freundlich		
		Q^0/(mg/g)	b/10^{-2}	R^2	K_F	n	R^2
MWFA-B	298	4.950	2.48	0.986	1.117	5.53	0.80
	308	4.673	1.81	0.993	0.776	4.35	0.86
	318	3.891	1.57	0.997	0.769	4.90	0.82
MBFA-B	298	4.484	2.55	0.982	1.052	4.76	0.84
	308	4.219	1.98	0.987	0.829	4.27	0.86
	318	3.717	1.94	0.981	0.771	4.46	0.86
MXFA-B	298	4.00	2.78	0.949	1.044	4.41	0.88
	308	3.817	2.00	0.987	0.762	3.80	0.89
	318	3.279	1.98	0.960	0.695	3.92	0.86

度下对 Cr(Ⅵ）的吸附采用 Langmuir 吸附等温式拟合的结果明显好于 Freundlich 吸附等温式。3 种改性超细粉煤灰在不同温度下对 Cr(Ⅵ）的吸附符合 Langmuir 吸附等温式。

改性超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ）的自由能（ΔG^0）、焓（ΔH^0）和熵（ΔS^0）变化等热力学参数可以通过式(2.16)～式(2.18)求出。改性超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ）的 ln$b$～1/T 关系曲线见图 4.9。由图 4.9 可知，曲线为一条直线。根据直线的斜率和截距求出的粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ）的热力学参数见表 4.4。由表 4.4 可以看出，吸附的 ΔG^0 均为负值，说明吸附为自发过程；ΔH^0 小于 0，说明吸附为放热过程；ΔS^0 为正值，说明固液界面的自由度增加，粉煤灰对 Cr(Ⅵ）具有亲和力。

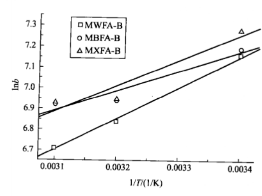


图 4.9 改性超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ）的 1/T～ln$b$ 曲线

表 4.4 改性超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ）的热力学参数

改性超细粉煤灰	T/K	ΔG^0/(kJ/mol)	ΔH^0/(kJ/mol)	ΔS^0/[J/(mol·K)]	R^2
	298	−17.74			
MWFA-B	308	−17.52	−12.57	17.21	0.999
	318	−17.74			
	298	−17.81			
MBFA-B	308	−17.77	−7.90	32.84	0.865
	318	−18.30			
	298	−18.04			
MXFA-B	308	−17.80	−10.27	25.44	0.960
	318	−18.32			

4.2.3 投加量对吸附的影响

不同投加量条件下改性超细粉煤灰对 Cr(Ⅵ）吸附结果见图 4.10。由图 4.10 可以看出，三种改性超细粉煤灰 MWFA-B、MBFA-B 和 MXFA-B 的投加量与去除



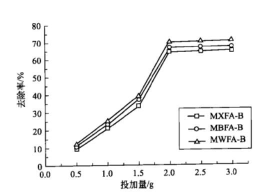


图 4.10 投加量对改性超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的影响

率关系基本一致。随着改性超细粉煤灰投加量的增加，去除率开始逐渐升高，当投加量达到 2.0g 后，去除率基本达到一个稳定值，再增加吸附剂量，去除率基本不再变化。投加量增加，改性超细粉煤灰的吸附活性位数量增加，去除率增加，但当溶液浓度小到一定程度后，浓度梯度很小，吸附动力变小，去除率基本不再增加。

4.2.4 浓度对吸附的影响

改性超细粉煤灰对不同浓度 Cr(Ⅵ) 的吸附结果见图 4.11。由图 4.11 可知，随着溶液起始浓度的增加，改性超细粉煤灰对 Cr(Ⅵ) 的去除率逐渐减小。在其他条件不变的条件下，Cr(Ⅵ) 浓度增加，溶液中 Cr(Ⅵ) 数量增加，而吸附剂的吸附活性点位一定，去除率减小。

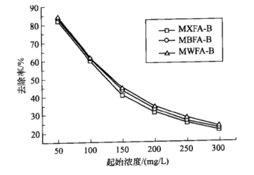


图 4.11 浓度对改性超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的影响

4.2.5 pH 值对吸附的影响

不同 pH 值条件下，三种改性超细粉煤灰对 Cr(Ⅵ) 的吸附结果见图



4.12。由图可知，在 pH<6 时，随着 pH 值的增加，各粉煤灰对 Cr(Ⅵ) 溶液的去除率增加，在 pH=6 时去除率最大。后随着 pH 值继续增加，去除率逐渐减小后趋于稳定。

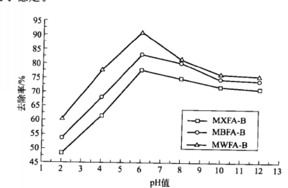


图 4.12 pH 值对改性超细粉煤灰吸附 Cr(Ⅵ) 的影响

在不同的 pH 值条件下，Cr(Ⅵ) 在水溶液中的存在形式不同。当 pH 值<6时，Cr(Ⅵ) 主要以 $Cr_2O_7^{2-}$ 形式存在，当 pH 值>6时，Cr(Ⅵ) 主要以 CrO_4^{2-} 形式存在。粉煤灰表面吸附 $Cr_2O_7^{2-}$ 的能力较强。另一方面，随着 pH 值的增加，粉煤灰表面由正电性变为负电性增强，电负性增强[5]。因此在低 pH 值下，Cr(Ⅵ) 去除率较高，而在高 pH 值条件下，Cr(Ⅵ) 去除率降低。

4.3 改性超细粉煤灰处理实际含 Cr(Ⅵ) 废水

含 Cr(Ⅵ) 工业废水取自某电镀车间。将 2.5g 改性超细粉煤灰加入 50mL 废水中，恒温水浴振荡 4h 后，取出，离心分离，测定上层清液浓度，计算去除率，结果见表 4.5。由表可知，MWFA-B、MBFA-B 和 MXFA-B 改性超细粉煤灰对含 Cr(Ⅵ) 工业废水的去除率分别 80.4%、78.2%和 6.2%，去除效果很好。

表 4.5 改性超细粉煤灰处理实际含 Cr(Ⅵ) 废水结果

改性超细粉煤灰	原水浓度/(mg/L)	剩余浓度/(mg/L)	去除率/%
MWFA-B	22242.53	4369.77	80.4
MBFA-B		4847.13	78.2
MXFA-B		5289.38	76.2



4.4 本章小结

① 采用 $Ca(OH)_2$ 对超细粉煤灰的改性效果最好。改性超细粉煤灰 MWFA-B、MBFA-B 和 MXFA-B 对 Cr(Ⅵ) 的去除率分别提高 2.01 倍、2.16 倍和 2.44 倍。

② 三种超细改性粉煤灰对 Cr(Ⅵ) 的吸附符合二级吸附动力学模型，吸附过程由孔隙内扩散控制。

③ 随着改性超细粉煤灰投加量的增加去除率先增加，后达到稳定；Cr(Ⅵ)溶液起始浓度增加，去除率降低；pH<6 时去除率增加，pH>6 时去除率减小。



参考文献

[1] 王淑勤，樊学娟. 改性粉煤灰治理室内空气污染的实验研究. 华北电力大学学报. 2005，32 (6)：89-91.

[2] 彭荣华，陈丽娟，李晓湘. 改性粉煤灰吸附处理含重金属离子废水的研究. 材料保护，2005，38 (1)：48-50.

[3] 肖文香，刘成良. 改性粉煤灰除去水中六价铬的研究. 桂林电子工业学院学报. 2003，23 (6)：40-42.

[4] 朱洪涛. 改性粉煤灰对活性艳蓝染料吸附性能的研究. 环境污染治理技术与设备. 2005，6 (3)：53-55.

[5] 曹先艳，岳钦艳，高宝玉. PDMDAAC 改性粉煤灰处理染料废水及其最终处置. 工业水处理，2006，26 (9)：56-58.

[6] Shaobin Wang，Y. Boyjoo，A. Choueib，Z. H. Zhu. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. Water Research，2005，39：129-138.

5 粉煤灰成型吸附剂的制备和表征

粉煤灰中的主要组分为 SiO_2 和 Al_2O_3，可用于合成沸石[1,2]。以粉煤灰为原料合成沸石，可以显著改善其吸附性能。王春峰等[3]以粉煤灰为原料，采用两步法合成了亚微米 NaA 型沸石 [Na_{12} ($Al_{12}Si_{12}O_{48}$) ·$27H_2O$]，合成产物的 NH_4^+ 和 Cu^{2+} 交换容量随着晶粒的减小而显著增加。Wang 等[4]将粉煤灰改性合成沸石，一定条件下改性产品对亚甲基蓝的吸附量可达 5×10^{-5} mol/g。Moriyama[5]提出了一种将粉煤灰转化为人工沸石的新工艺，包括高温、加压处理和脱水过程，所制备的沸石具有较高的离子交换性能。对粉煤灰进行超细处理，可以明显增加表面反应活性，简化反应条件，提高产品产率[6]。目前大多数文献报道的以粉煤灰为原料合成沸石，都是在粉煤灰常规粒度下反应合成的，未见有原料粉煤灰粒度对制备沸石性能影响的报道。本实验以三个不同电厂粉煤灰为原料，通过球磨得到超细粉煤灰，制备粉煤灰成型吸附剂，通过正交实验确定最佳制备工艺并对成型吸附剂进行表征。

5.1 粉煤灰成型吸附剂的制备

实验原料为三种原料粉煤灰及其经过 3h 球磨和 5h 球磨所得超细粉煤灰。以原料粉煤灰 WFA-R、BFA-R 和 XFA-R 制备的成型吸附剂记作 WFFA-R、BFFA-R 和 XFFA-R，而以超细粉煤灰 WFA-A、BFA-A 和 XFA-A 以及 WFA-B、BFA-B 和 XFA-B 制备的粉煤灰成型吸附剂分别记作 WFFA-A、BFFA-A 和 XFFA-A 以及 WFFA-B、BFFA-B 和 XFFA-B。通过正交实验确定最佳制备工艺并对成型吸附剂进行表征。

考虑吸附剂制备过程中可能的影响因素，以所制备吸附剂对 MB 的吸附量作为考察指标，设计正交实验，确定粉煤灰成型吸附剂制备的最佳工艺。考虑五个主要影响因素：NaOH 溶液的用量 (g)、NaOH 溶液的浓度 (mol/L)、反应时间 (h)、反应温度 (℃)、烘干温度 (℃)。每个因素选取四个水平，



正交实验的因素和水平见表 5.1。

表 5.1 正交实验因素水平表

水平 \ 因素	C_{NaOH} /(mol/L)	V_{NaOH} /mL	反应温度/℃	反应时间/h	烘干温度/℃
1	3.5	200	70	1	80
2	4	250	80	2	120
3	4.5	300	90	3	160
4	5	400	100	4	200

采用 L_{16} $(4)^5$ 正交表安排实验，实验结果见表 5.2。吸附剂性能实验条件为：MB 溶液浓度 50mg/L，溶液体积 50mL，吸附剂用量 1.0g。实验结果分析采用极差分析法。

表 5.2 粉煤灰成型吸附剂制备正交实验表

序 号	A (C_{NaOH})	B (V_{NaOH})	C (反应温度)	D (反应时间)	E (烘干温度)	吸附量 /(mg/g)
1	1	1	1	1	1	2.259
2	1	2	2	2	2	1.610
3	1	3	3	3	3	1.798
4	1	4	4	4	4	1.169
5	2	1	2	3	4	1.768
6	2	2	1	4	3	1.470
7	2	3	4	1	2	1.090
8	2	4	3	2	1	2.256
9	3	1	3	4	2	1.578
10	3	2	4	3	1	2.230
11	3	3	1	2	4	1.236
12	3	4	2	1	3	2.062
13	4	1	4	2	3	1.298
14	4	2	3	1	4	1.156
15	4	3	2	4	1	2.217
16	4	4	1	3	2	1.984
K_{1J}	6.836	6.903	6.949	6.567	8.962	
K_{2J}	6.584	6.466	7.657	6.400	6.262	
K_{3J}	7.106	6.341	6.788	7.780	6.628	
K_{4J}	6.655	7.471	5.787	6.434	5.329	
R	0.522	1.131	1.870	1.38	3.633	
最优组合	A_3	B_4	C_2	D_3	E_1	

由表 5.2 可见，五个因素的对 MB 去除率的影响大小为：E>C>D>B>A，即烘干温度对去除率的影响最大，反应温度次之，再次是反应时间，然后是 NaOH 的体积，NaOH 的浓度最小。最佳组合 $A_3B_4C_2D_3E_1$，即 NaOH 的浓度为 4.5mol/L，NaOH 的体积为 350mL，反应温度为 80℃，反应时间为 3h，烘干温度 80℃。

5.2 粉煤灰成型吸附剂的表征

5.2.1 SEM 分析

利用 Quanta 200 型环境扫描电镜对制备的样品进行分析。图 5.1～图 5.3 分别为粉煤灰成型吸附剂的 SEM 分析照片。由图可以看出，粉煤灰成型吸附剂表面具有丰富的孔隙结构，孔结构疏松，孔隙分布均匀，为其吸附溶液中的污染物提供了有利的通道和孔隙。

5.2.2 XRD 分析

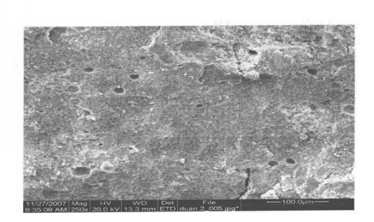
图 5.4 为粉煤灰成型吸附剂的 XRD 分析图，由粉煤灰的衍射峰的 d 值（或衍射角度 2θ）可知，其中的主要晶质成分是石英和莫来石，但在粉煤灰成型吸附剂中新出现了一些强度大且峰形尖锐的衍射峰，表明有新的晶形矿物的生成，根据其衍射峰的面网间距（d 值），判断其为方钠石的特征峰；石英的特征峰有所减弱，表明粉煤灰与碱性介质发生化学反应。

5.2.3 比表面积和孔结构分析

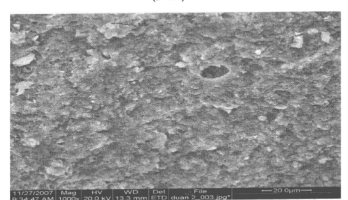
气体吸附 BET 法是测定固态物质比表面积最常用的方法之一。利用 SA3100 型比表面积和孔径分析仪测定粉煤灰成型吸附剂的 BET 比表面积和孔体积列于表 5.3。由表 5.3 可以看出粉煤灰成型吸附剂比原料粉煤灰有着更大的比表面积和孔体积，因此其吸附性能要好于原料粉煤灰。粉煤灰粒度越小所制备成型吸附剂的孔径越小。

表 5.3 粉煤灰成型吸附剂的 BET 比表面积和孔结构分析

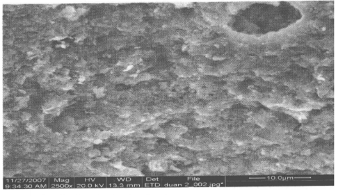
吸附剂	比表面积 /(m^2/g)	孔体积 /(mL/g)	孔径/nm 及其分布/%							
			<6	6～8	8～10	10～12	12～16	16～20	20～80	80<
WFA-R	0.332	0.0033	18.86	15.57	12.87	9.28	9.58	10.18	13.77	9.88
WFFA-R	2.394	0.0033	30.14	11.96	8.60	7.64	7.96	6.13	20.85	6.73
WFFA-A	5.368	0.0045	26.55	15.71	9.07	7.30	7.74	5.75	21.68	6.19
WFFA-B	6.917	0.0072	34.55	14.37	8.22	6.74	6.71	5.00	18.73	5.69



(a×250)

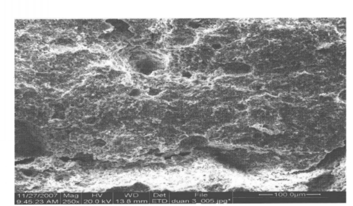


(b×1000)

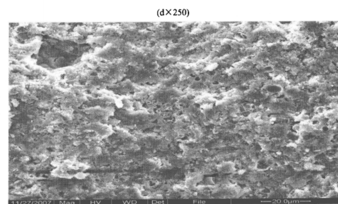


(c×2500)

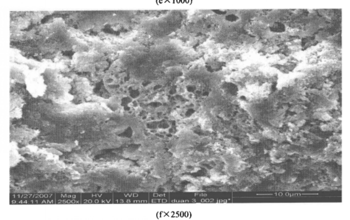




(d×250)



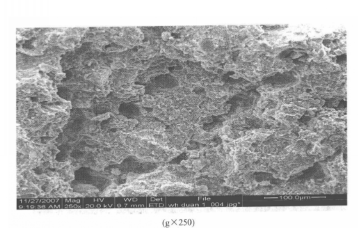
(e×1000)



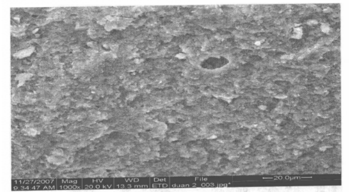
(f×2500)

图 5.1

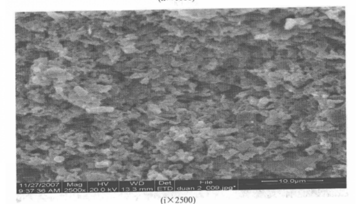




(g×250)



(h×1000)

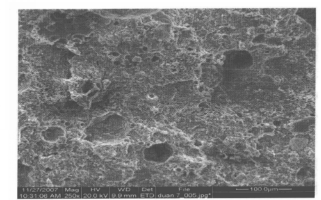


(i×2500)

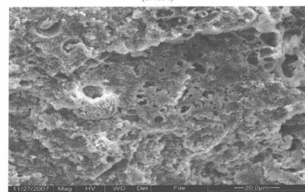
图 5.1　粉煤灰成型吸附剂的 SEM 照片

(a，b，c—WFFA-R；d，e，f—WFFA-A；g，h，i—WFFA-B)

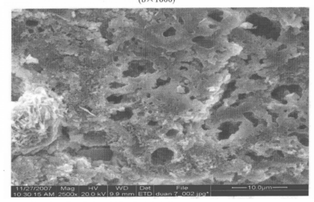




(a×250)



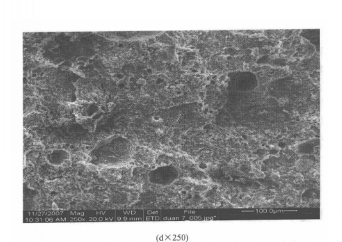
(b×1000)



(c×2500)

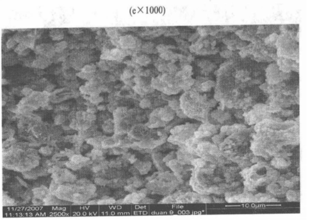
图 5.2





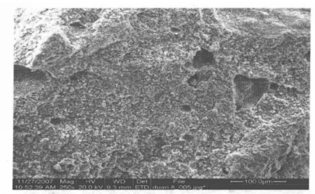
(d×250)

(e×1000)

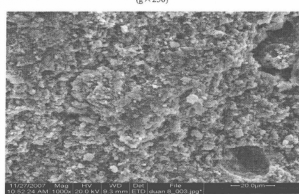


(f×2500)

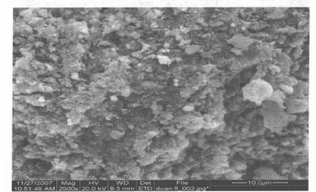




(g×250)



(h×1000)

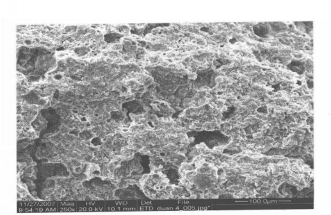


(i×2500)

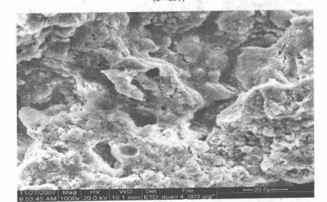
图 5.2 粉煤灰成型吸附剂的 SEM 照片

(a, b, c—BFFA-R; d, e, f—BFFA-A; g, h, i—BFFA-B)

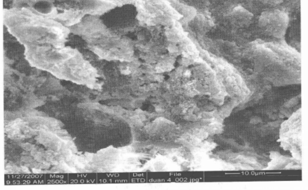




(a×250)

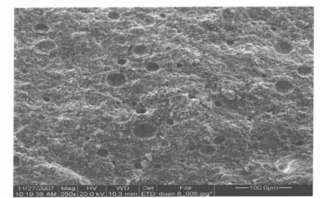


(b×1000)

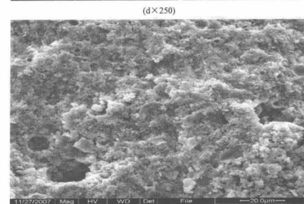


(c×2500)

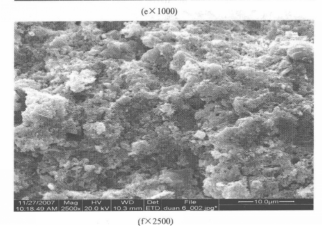




(d×250)



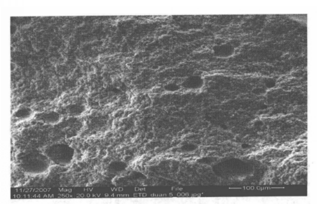
(e×1000)



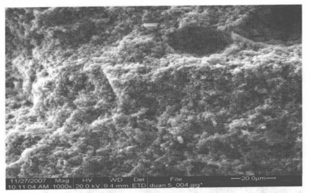
(f×2500)

图 5.3

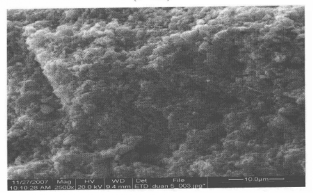




(g×250)



(h×1000)



(i×2500)

图 5.3 粉煤灰成型吸附剂的 SEM 照片

(a，b，c—XFFA-R；d，e，f—XFFA-A；g，h，i—XFFA-B)



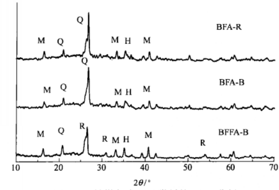


图 5.4　粉煤灰成型吸附剂的 XRD 分析

（R 为方钠石；Q 为石英；M 为莫来石；H 为铁氧化物）

5.2.4　红外光谱分析

采用 Avatar360E. S. P 傅立叶变化红外光谱仪分析，得出成型吸附剂的红外光谱图见图 5.5，由图 5.5 可知，3426cm^{-1}和 1627cm^{-1}分别为结晶水-OH 的伸缩振动峰和弯曲振动峰[7]；1026cm^{-1}和 696cm^{-1}处的吸收收带分别为沸石矿物四面体内部 T—O（T 为 Si 或 Al）键的不对称伸缩振动带和对称的伸缩振动带[8]。790cm^{-1}为四面体外部化学键的对称伸缩振动带[9]。

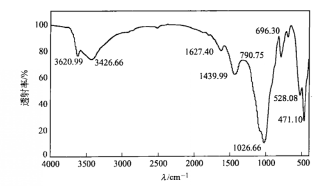


图 5.5　粉煤灰成型吸附剂的 FTIR 分析

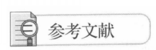
5.3　本章小结

① 通过正交实验确定了粉煤灰成型吸附剂的最佳制备工艺条件：烘干温



度 80℃，反应温度 80℃，反应时间 3h，NaOH 溶液的用量 350mL，NaOH 溶液的浓度 4.5mol/L。

② 粉煤灰成型吸附剂的 SEM 和 BET 比表面积分析表明，与原料粉煤灰相比，粉煤灰成型吸附剂具有更大的比表面积和孔体积。随着原料粉煤灰粒度的减小，粉煤灰成型吸附剂的比表面积和孔体积增加。



参考文献

[1] Ye Yaping, Zeng Xiaoqiang, Qian Weilan, et al, Synthesis of pure zeolites from supersaturated silicon and aluminum alkali extracts from fused coal fly ash. . Fuel, 2008, 87 (10/11) : 1880-1886.

[2] Wang Yifei, Lin Feng, Pang Wenqin. Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites. Hazard Mater, 2008, 160 (2/3) : 371-375.

[3] 王春峰，李健生，韩卫清等．以粉煤灰为原料两步法合成亚微米 NaA 型沸石．硅酸盐学报，2008，36 (11)：1638-1643.

[4] Wang Shaobin, Mehdi Soudi, LI Li, et al. Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from waste water. J Hazard Mater B, 2006, 133 (1/3) : 243-251.

[5] Ryo Moriyama, Shohei Takeda, Masaki Onozaki, et al. Large-scale synthesis of artificial zeolite from coal fly ash with a small charge of alkaline solution. Fuel, 2005, 84 (12/13) : 1455-1461.

[6] 刘转年，杨志远．超细粉煤灰吸附 Cr^{6+} 机理和动力学．中国矿业大学学报，2008，37 (4) : 478-482.

[7] 廖尚宜，彭明生，蒙宇飞，紫方钠石——一种光致变色的天然矿物材料．矿物岩石，2005，25 (3)：75-78.

[8] 汪飞，吴德意，何圣兵等．水热法合成 NaP1 型粉煤灰沸石的性能表征．材料工程，2005 (8)：47-50.

[9] Tana Kah, Sakaiy, Hinor. Formation of Na-A and -X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites. Materials Research Bulletin, 2002, 37 (11): 1873-18841.



6 粉煤灰成型吸附剂的吸附性能实验

以粉煤灰为原料是粉煤灰吸附剂工业化生产和利用的要求[1]。A. Papandreou[2]等将粉煤灰制成具有高孔隙率和机械强度直径 3～8mm 的小球，用于吸附水溶液中的 Cu^{2+} 和 Ca^{2+}，吸附容量分别达到 20.92mg/g 和 18.98mg/g。本研究分别以水溶液中亚甲基蓝（MB）和重金属离子 Cr(VI) 为研究对象，采用静态吸附实验研究粉煤灰成型吸附剂对 MB 和 Cr(VI) 的吸附性能和机理。考察吸附动力学、吸附等温线以及吸附温度、pH 值、吸附剂投加量等因素对吸附效果的影响；研究粉煤灰原料粒度、化学组成对粉煤灰成型吸附剂结构和性能的影响规律，为粉煤灰成型吸附剂的工业化利用提供基础资料。

6.1 吸附动力学

图 6.1 为以超细粉煤灰为原料制备的粉煤灰成型吸附剂实物照片，成型吸附剂为圆柱形，直径 5mm。



图 6.1 粉煤灰成型吸附剂照片

取 100mL、100mg/L 的 MB 溶液和重铬酸钾溶液于锥形瓶中，分别加入 1.0g 吸附剂，振荡不同时间后离心分离，取上清液测定其浓度并计算吸附量。粉煤灰成型吸附剂在不同吸附时间对 MB 和 Cr(VI) 吸附效果见图 6.2 和图 6.3。



从图中曲线变化趋势可观察到，粉煤灰成型吸附剂对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附随振荡时间的延长有着很大的变化。在 90min 内，随着吸附时间的增加，吸附量呈现快速增加的趋势，当吸附时间继续增加时，吸附速率逐渐降低并逐步趋于平衡，当吸附时间为 120min 时，粉煤灰成型吸附剂对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附几乎达到平衡，再增大振荡时间，其吸附量基本不发生变化，吸附达到平衡。从图 6.2 和图 6.3 可以看出，同一种电厂粉煤灰不同粒度为原料的三种粉煤灰成型吸附剂 WFFA-B、WFFA-A 和 WFFA-R 对 MB 和 Cr (Ⅵ) 的吸附量有明显差异，吸附量大小符合以下规律：WFFA-B>WFFA-A>WFFA-R，其中 WFFA-B 的原料粉煤灰粒度最小，吸附量最大。在吸附时间为 3h 时，WFFA-B、WFFA-A 和 WFFA-R 对 MB 的吸附量分别为 6.65mg/g、5.11mg/g 和 4.19mg/g，对 Cr(Ⅵ) 的吸附量分别为 1.98mg/g、1.81mg/g 和 1.69mg/g。对粒度基本一致、化学组成不同的三种粉煤灰成型吸附剂 WFFA-B、BFFA-B 和 XFFA-B 在吸附时间为 3h 时，对 MB 的吸附量分别为 6.65mg/g、5.56mg/g 和 5.36mg/g，而对 Cr (Ⅵ) 的吸附量分别为 1.98mg/g、1.90mg/g 和 1.83mg/g。

将粉煤灰成型吸附剂在不同时间对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附量结果分别用 Lagergren 一级吸附速率方程和二级吸附速率方程进行线性回归。结果见图 6.4～图 6.7 和表 6.1、表 6.2。由表 6.1 和表 6.2 可知，粉煤灰成型吸附剂对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附动力学数据对 Lagergren 一级吸附速率方程和二级吸附速率方程均有较好的回归效果。用二级吸附速率方程回归时的相关系数均大于 0.970，整体上好于用 Lagergren 一级吸附速率方程的回归结果。二级吸附动力学方程存在一个好处，即在作图时不需要用到平衡吸附量。根据线性方程可计算平衡吸附量 ($q_{e,c}$)。通过二级吸附动力学方程计算出的理论平衡吸附量更接近实验得出的平衡吸附量，表明粉煤灰成型吸附剂对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附行为符合二级吸附动力学。

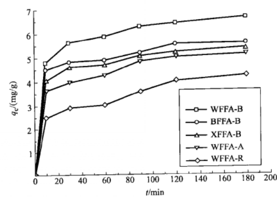


图 6.2 粉煤灰成型剂吸附 MB 的吸附动力学曲线



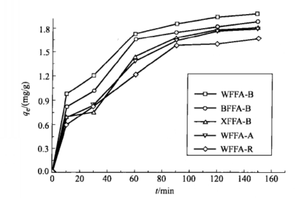


图 6.3 粉煤灰成型剂吸附 Cr(Ⅵ) 的吸附动力学曲线

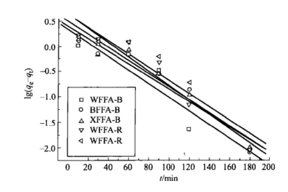


图 6.4 粉煤灰成型吸附剂吸附 MB 的一级动力学方程回归

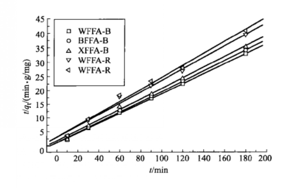


图 6.5 粉煤灰成型吸附剂吸附 MB 的二级动力学方程回归



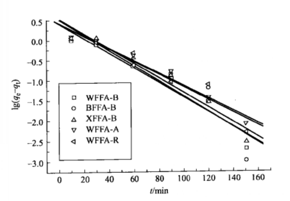


图 6.6 粉煤灰成型吸附剂吸附 Cr(Ⅵ)的一级动力学方程回归

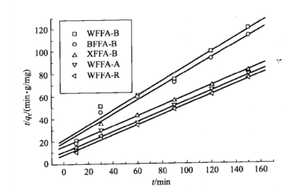


图 6.7 粉煤灰成型吸附剂吸附 Cr(Ⅵ)的二级动力学方程回归

表 6.1 粉煤灰成型吸附剂吸附 MB 的动力学方程回归数据

粉煤灰成型吸附剂	q_e /(mg/g)	Lagergren 一级动力学			Lagergren 二级动力学		
		k_1/(10^{-2} L/min)	$q_{e,c}$ /(mg/g)	R^2	k_2/[10^{-2} g/(mg·min)]	$q_{e,c}$ /(mg/g)	R^2
WFFA-R	4.20	3.65	4.78	0.870	0.14	3.86	0.992
WFFA-A	5.11	3.35	3.64	0.945	1.43	4.63	0.990
WFFA-B	6.65	3.84	6.59	0.886	1.50	5.90	0.990
BFFA-B	5.57	3.51	4.70	0.878	1.61	4.94	0.993
XFFA-B	5.37	3.54	4.02	0.929	1.53	4.27	0.976



表 6.2　粉煤灰成型吸附剂吸附 Cr(Ⅵ) 的动力学方程回归数据

粉煤灰成型吸附剂	q_e /(mg/g)	Lagergren 一级动力学			Lagergren 二级动力学		
		k_1 /(10^{-2}L/min)	$q_{e,c}$ /(mg/g)	R^2	k_2/[10^{-2}g /(mg·min)]	$q_{e,c}$ /(mg/g)	R^2
WFFA-R	1.69	4.98	2.51	0.968	1.60	2.08	0.997
WFFA-A	1.82	3.57	2.60	0.981	3.04	2.244	0.987
WFFA-B	1.98	3.13	3.29	0.954	3.87	2.345	0.989
BFFA-B	1.90	4.03	3.17	0.974	3.52	2.217	0.988
XFFA-B	1.83	3.23	2.54	0.976	3.06	2.197	0.987

根据 Weber-Morris 方程［式(2.23)］，如果吸附过程符合颗粒内扩散过程，由 $q_t \sim t^{1/2}$ 作图可得一条直线，其斜率即为颗粒内扩散速率常数。粉煤灰成型吸附剂吸附 MB 和 Cr(Ⅵ) 的 $q_t \sim t^{1/2}$ 关系分别见图 6.8 和图 6.9 和表 6.3、表 6.4。由图 6.8 和图 6.9 可知，其相关系数 R^2 分别大于 0.965 和 0.932，相关性较好，说明吸附过程均由颗粒内扩散控制。

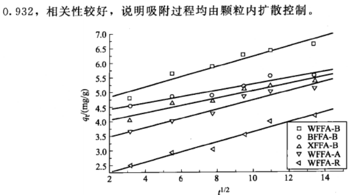


图 6.8　粉煤灰成型吸附剂吸附 MB 的 $q_t \sim t^{1/2}$ 关系曲线

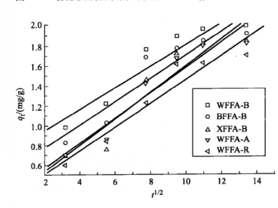


图 6.9　粉煤灰成型吸附剂吸附 Cr(Ⅵ) 的 $q_t \sim t^{1/2}$ 关系曲线



表 6.3 粉煤灰成型吸附剂吸附 MB 的颗粒内扩散系数

粉煤灰成型吸附剂	k_{id}/[mg/(g·min$^{1/2}$)]	C	R^2
WFFA-R	0.173	1.191	0.976
WFFA-A	0.158	3.144	0.974
WFFA-B	0.173	4.499	0.965
BFFA-B	0.107	4.204	0.967
XFFA-B	0.124	3.804	0.969

表 6.4 粉煤灰成型吸附剂吸附 Cr(Ⅵ) 的颗粒内扩散系数

粉煤灰成型吸附剂	k_{id}/[mg/(g·min$^{1/2}$)]	C	R^2
WFFA-R	0.117	0.277	0.958
WFFA-A	0.125	0.323	0.955
WFFA-B	0.106	0.738	0.938
BFFA-B	0.115	0.540	0.932
XFFA-B	0.130	0.280	0.936

6.2 吸附等温线

分别取浓度为 100mg/L、200mg/L、400mg/L、800mg/L、1200mg/L、1600mg/L、2400mg/L、3200mg/L 的 MB 溶液和浓度为 50mg/L、100mg/L、200mg/L、400mg/L、800mg/L、1200mg/L、1600mg/L 的 Cr(Ⅵ) 溶液各 100mL，加入 1.0g 粉煤灰成型吸附剂样品，分别在 25℃、35℃和 45℃条件下，振荡 180min 后离心分离，取上清液测定其浓度，计算平衡吸附量。

粉煤灰成型吸附剂 WFFA-R、WFFA-A 和 WFFA-B 在不同温度下对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附等温线见图 6.10 和图 6.11。由图 6.10 和图 6.11 可以看出，三种粉煤灰成型吸附剂 WFFA-R、WFFA-A 和 WFFA-B 对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附性能均符合 WFFA-R<WFFA-A<WFFA-B。说明原料粉煤灰粒度越小，粉煤灰成型吸附剂吸附性能越好。在所研究的温度范围内，三种粉煤灰成型吸附剂 WFFA-R、WFFA-A 和 WFFA-B 对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的平衡吸附量随着温度的增加而下降，表明吸附过程为放热反应。

采用 Langmuir 吸附等温式 [式(2.2)、式(2.3)] 和 Freundlich 吸附等温式 [式(2.5)] 分别对各吸附剂在不同温度下对吸附 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附等温线数据进行线性回归，结果见表 6.5 和表 6.6。由表 6.5 和表 6.6 中的相关系数可知，三种粉煤灰成型吸附剂对 MB 吸附用 Freundlich 吸附等温式回归效果好于 Langmuir 吸附等温式，表明三种粉煤灰成型吸附剂对 MB 的吸附符合 Freundlich。而三种粉煤灰成型吸附剂对 Cr(Ⅵ) 的吸附数据采用 Langmuir 吸附等温式回归效果好于 Freundlich 吸附等温式，表明三种粉煤灰成型吸附剂对 Cr(Ⅵ) 的吸附符合 Langmuir 吸附等温式。根据式 2.3 所求出的三种粉煤灰成型吸附剂吸附 MB 和 Cr(Ⅵ) 的连续分离因子或平衡参数为 $0<R_L<1$，表明吸附为优惠吸附[3,4]。



q_e/(mg/g)

C_e/(mg/L)

□ 25℃
○ 35℃
△ 45℃

(a) WFFA-R

q_e/(mg/g)

C_e/(mg/L)

□ 25℃
○ 35℃
△ 45℃

(b) WFFA-A

q_e/(mg/g)

C_e/(mg/L)

□ 25℃
○ 35℃
△ 45℃

(c) WFFA-B

图 6.10 粉煤灰成型吸附剂不同温度下吸附 MB 的吸附等温线

(a) WFFA-R

(b) WFFA-A

(c) WFFA-B

图 6.11　粉煤灰成型吸附剂不同温度下吸附 Cr（VI）的吸附等温线



表 6.5　粉煤灰成型吸附剂吸附 MB 的吸附等温线回归参数

粉煤灰成型吸附剂	T/K	Langmuir				Freundlich		
		R_L	Q^0 /(mg/g)	b /(10^{-3}L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
WFFA-R	298	0.222	29.21	1.169	0.964	0.11	1.40	0.970
	308	0.226	28.20	1.143	0.961	0.09	1.36	0.970
	318	0.226	27.96	1.141	0.956	0.06	1.26	0.973
WFFA-A	298	0.206	32.97	1.284	0.963	0.14	1.40	0.987
	308	0.211	31.65	1.246	0.936	0.07	1.26	0.985
	318	0.218	30.72	1.199	0.936	0.10	1.34	0.983
WFFA-B	298	0.178	33.96	1.531	0.971	0.13	1.36	0.979
	308	0.192	32.36	1.404	0.964	0.08	1.27	0.982
	318	0.202	31.82	1.318	0.952	0.12	1.91	0.982

表 6.6　粉煤灰成型吸附剂吸附 Cr(Ⅵ) 的吸附等温线参数

粉煤灰成型吸附剂	T/K	Langmuir				Freundlich		
		Q^0 /(mg/g)	b /(10^{-2}L/mg)	R^2	R_L	K_F	n	R^2
WFFA-R	298	2.865	0.786	0.996	0.137	0.132	2.163	0.951
	308	2.753	0.744	0.997	0.144	0.123	2.154	0.960
	318	2.697	0.666	0.996	0.158	0.100	2.043	0.957
WFFA-A	298	3.026	1.679	0.998	0.069	0.780	4.960	0.963
	308	2.955	1.535	0.999	0.075	0.766	5.068	0.981
	318	2.812	1.496	0.997	0.077	0.752	5.232	0.973
WFFA-B	298	3.476	1.785	0.999	0.065	0.751	4.413	0.989
	308	3.269	1.634	0.997	0.071	0.780	4.831	0.984
	318	3.039	1.570	0.994	0.074	0.767	5.090	0.978

根据式(2.16)～式(2.18)对 $\ln b \sim 1/T$ 作图，结果见图 6.12 和图 6.13，由直线的斜率和截距可计算吸附的相关热力学参数，结果见表 6.7 和表 6.8。由表 6.7 和表 6.8 中数据可以看出，WFFA-R、WFFA-A 和 WFFA-B 吸附 MB 和 Cr(Ⅵ) 的 ΔH 均为负值，表明吸附是放热反应过程；ΔG 的值为负，说明三种吸附剂吸附 MB 和 Cr(Ⅵ) 为自发反应过程。

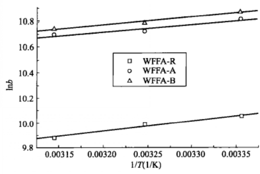


图 6.12　粉煤灰成型吸附剂吸附 Cr(Ⅵ) 的 $\ln b \sim 1/T$ 曲线



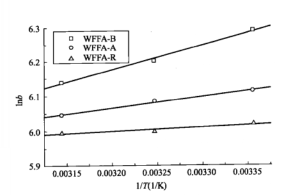


图 6.13　粉煤灰成型吸附剂吸附 MB 的 ln$b$～1/T 曲线

表 6.7　粉煤灰成型吸附剂吸附 MB 的热力学参数

粉煤灰成型吸附剂	ΔH/(kJ/mol)	ΔG/(kJ/mol)			ΔS/(J/mol)
		298K	308K	318K	
WFFA-R	−5.90	−1.56	−1.59	−1.62	3.25
WFFA-A	−2.70	−1.52	−1.56	−1.60	4.18
WFFA-B	−0.97	−1.49	−1.54	−1.58	4.68

表 6.8　粉煤灰成型吸附剂吸附 Cr(Ⅵ) 的热力学参数

粉煤灰成型吸附剂	ΔH/(kJ/mol)	ΔG/(kJ/mol)			ΔS/(J/mol)
		298K	308K	318K	
WFFA-R	−6.50	−24.92	−25.54	−26.16	61.81
WFFA-A	−4.57	−26.75	−27.50	−28.24	74.43
WFFA-B	−5.07	−26.91	−27.64	−28.37	73.27

图 6.14 和图 6.15 为粉煤灰成型吸附剂 BFFA-B 和 XFFA-B 在不同温度下吸附 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附等温线。从图 6.14 和图 6.15 可以看出，在相同温度下 BFFA-B 对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附性能好于 XFFA-B。在所研究的温度范围内，随着吸附温度的增加，两种吸附剂对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附性能下降，表明吸附过程是一个放热反应。采用 Langmuir 吸附等温式［式(2.2)］和 Freundlich 吸附等温式［(式 2.5)］对不同温度下 BFFA-B 和 XFFA-B 吸附 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附等温线数据进行线性回归，结果见图 6.16～图 6.19 以及表 6.9 和表 6.10。由表 6.9 和表 6.10 可知，粉煤灰成型吸附剂 BFFA-B 和 XFFA-B 对 MB 的吸附数据采用 Freundlich 吸附等温式回归效果较好，而 BFFA-B 和 XFFA-B 对 Cr(Ⅵ) 的吸附等温线可用 Langmuir 吸附等温式描述。

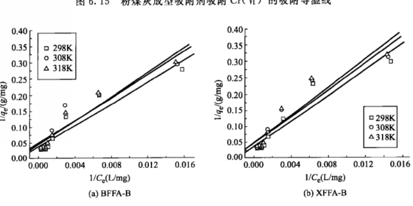
(a) BFFA-B (b) XFFA-B

图 6.14 粉煤灰成型吸附剂吸附 MB 的吸附等温线

(a) BFFA-B (b) XFFA-B



图 6.15 粉煤灰成型吸附剂吸附 Cr(Ⅵ) 的吸附等温线



(a) BFFA-B (b) XFFA-B

图 6.16 粉煤灰成型吸附剂吸附 MB 的 Langmuir 等温式回归



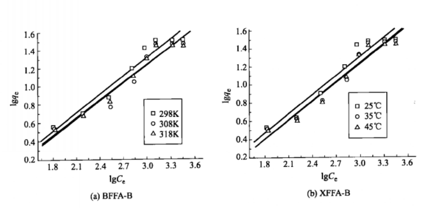


图 6.17　粉煤灰成型吸附剂吸附 MB 的 Freundlich 等温式回归

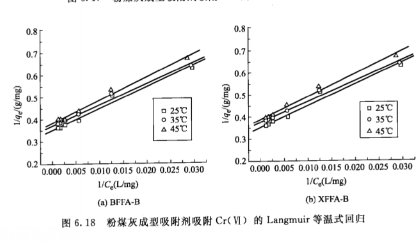


图 6.18　粉煤灰成型吸附剂吸附 Cr(Ⅵ) 的 Langmuir 等温式回归

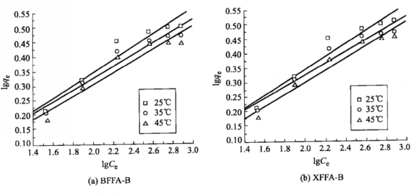


图 6.19　粉煤灰成型吸附剂吸附 Cr(Ⅵ) 的 Freundlich 等温式回归



表 6.9 粉煤灰成型吸附剂吸附 MB 等温线回归数据

T/K	粉煤灰成型吸附剂	Langmuir			Freundlich		
		b /(10^{-2}L/mg)	Q^0 /(mg/g)	R^2	K_F	n	R^2
298	BFFA-B	0.12	33.96	0.969	0.14	1.40	0.987
	XFFA-B	0.16	33.26	0.928	0.11	1.40	0.970
308	BFFA-B	0.13	28.53	0.972	0.07	1.26	0.985
	XFFA-B	0.14	24.41	0.929	0.09	1.36	0.970
318	BFFA-B	0.18	25.83	0.983	0.10	1.34	0.984
	XFFA-B	0.15	22.60	0.923	0.06	1.26	0.970

根据式(2.16)～式(2.18)及表 6.9、表 6.10 中 WFFA-B、BFFA-B 和 XFFA-B 吸附 MB 和 Cr(VI) 的 Langmuir 等温式参数，以 ln$b$～1/T 作图，见图 6.20 和图 6.21。根据直线的斜率和截距可计算吸附的相关热力学参数，结果见表 6.11 和表 6.12。由表 6.11 和表 6.12 中数据可以看出，WFFA-B、BFFA-B 和 XFFA-B 吸附 MB 和 Cr(Ⅵ) 的 ΔH 均为负值，表明吸附是放热反应过程；ΔG 的值为负，说明吸附剂吸附 MB 和 Cr(Ⅵ) 为自发反应过程。

表 6.10 粉煤灰成型吸附剂吸附 Cr(Ⅵ) 等温线回归数据

T/K	吸附剂	Langmuir			Freundlich		
		b /(10^{-2}L/mg)	Q^0 /(mg/g)	R^2	K_F	n	R^2
298	BFFA-B	9.19	3.37	0.985	0.806	4.57	0.971
	XFFA-B	9.12	3.32	0.999	0.792	4.95	0.967
308	BFFA-B	9.54	3.24	0.996	0.838	4.76	0.957
	XFFA-B	9.51	3.07	0.993	0.836	4.79	0.960
318	BFFA-B	8.71	3.10	0.993	0.798	4.99	0.978
	XFFA-B	8.63	2.98	0.999	0.764	4.49	0.978

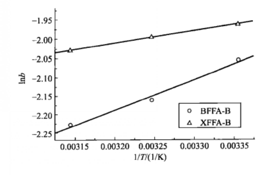


图 6.20 粉煤灰成型吸附剂吸附 MB 的 ln$b$～1/T 曲线



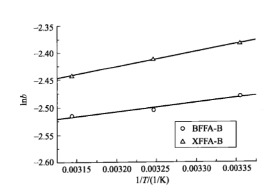


图 6.21 粉煤灰成型吸附剂吸附 Cr(Ⅵ) 的 $\ln b \sim 1/T$ 曲线

表 6.11 粉煤灰成型吸附剂吸附 MB 的热力学参数

吸附剂	ΔH/(kJ/mol)	ΔG/(kJ/mol)			ΔS/(J/mol)
		298K	308K	318K	
BFFA-B	−13.84	−25.02	−25.40	−25.77	−37.5
XFFA-B	−11.19	−21.32	−21.66	−22.00	−34.0

表 6.12 粉煤灰成型吸附剂吸附 Cr(Ⅵ) 的热力学参数

吸附剂	ΔH/(kJ/mol)	ΔG/(kJ/mol)			ΔS/(J/mol)
		298K	308K	318K	
BFFA-B	−5.391	−13.63	−13.91	−14.19	−27.7
XFFA-B	−5.115	−13.22	−13.50	−13.77	−27.2

表 6.13 为 WFFA-B、BFFA-B 和 XFFA-B 成型吸附剂在 298K 时，Q^0、q_e 与原料粉煤灰中的 Al_2O_3 和 SiO_2 和 Al_2O_3/SiO_2 的比例的关系表。由表 6.13 可以看出，原料粉煤灰中 Al_2O_3 和 SiO_2 两者的含量越高，Al_2O_3/SiO_2 的比率越大，粉煤灰成型吸附剂对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附量也越大。

表 6.13 Al_2O_3 和 SiO_2 对粉煤灰成型吸附剂吸附性能的影响（T=298K）

吸附质	吸附剂	Q^0 /(mg/g)	q_e /(mg/g)	$Al_2O_3+SiO_2$ 的质量百分比/%	Al_2O_3/SiO_2
MB	WFFA-B	42.86	6.65	83.5	0.67
	BFFA-B	33.96	5.57	82.4	0.60
	XFFA-B	33.26	5.37	81.5	0.56
Cr(Ⅵ)	WFFA-B	3.40	1.98	83.5	0.67
	BFFA-B	3.37	1.90	82.4	0.60
	XFFA-B	3.32	1.83	81.5	0.56

6.3 pH 值的影响

取 50mL、100mg/L 的 MB 溶液和 Cr(Ⅵ) 溶液于锥形瓶中，用0.1mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值，加入 1.0g 粉煤灰成型吸附剂样品，振荡 180min 后离心分离，取上清液测定其浓度，计算吸附量。

溶液 pH 值对粉煤灰成型吸附剂 WFFA-B、BFFA-B 和 XFFA-B 吸附 MB 和 Cr（VI）吸附性能的影响见图 6.22 和图 6.23。由图 6.22 和图 6.23 可以看出，三种粉煤灰成型吸附剂吸附 MB 时，当 pH 为 5～12 时，吸附量随 pH 值的增加呈现先增加后减小的规律。在 pH 值为 6～8 时吸附性能最好。对于 Cr(Ⅵ)，pH 值在 2～12 范围内，吸附量随 pH 值增加呈现先缓慢增加后迅速减小的规律，在 pH=6 时，三种吸附剂的吸附量达到最大。

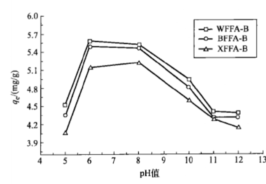


图 6.22 pH 值对粉煤灰成型吸附剂吸附 MB 的影响

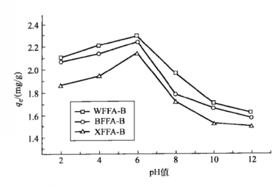


图 6.23 pH 值对粉煤灰成型吸附剂吸附 Cr(Ⅵ) 的影响



6.4 投加量的影响

取一定浓度的 MB 溶液和 Cr(Ⅵ) 溶液于锥形瓶中，分别加入不同质量的粉煤灰成型吸附剂，振荡 180min 后离心分离，取上清液测定其浓度，计算吸附量。

吸附剂 WFFA-B、BFFA-B 和 XFFA-B 投加量对 MB 和 Cr(Ⅵ) 吸附效果的影响见图 6.24 和图 6.25。从图 6.24 和图 6.25 可以看出，随着吸附剂投加量的增加，单位质量吸附剂其对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的平衡吸附量均下降。随着投加量增加，溶液中吸附剂的表面积和吸附位增加，而吸附质的量不变，单位质量吸附剂的吸附量减少。

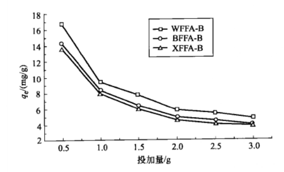


图 6.24 粉煤灰吸附剂投加量对 MB 吸附的影响

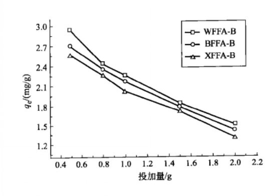


图 6.25 粉煤灰吸附剂投加量对 Cr(Ⅵ) 吸附的影响



6.5 本章小结

通过静态实验研究了粉煤灰成型吸附剂 WFFA-R、WFFA-A、WFFA-B、BFFA-B 和 XFFA-B 对水溶液中 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附性能和吸附机理，结果表明：

① 随着原料粉煤灰粒度的减小，粉煤灰成型吸附剂对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附性能提高，即 WFFA-R＜WFFA-A＜WFFA-B。在原料粒度基本一致的情况下，粉煤灰成型吸附剂 WFFA-B、BFFA-B 和 XFFA-B 对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附性能与粉煤灰中 Al_2O_3 和 SiO_2 两者的含量以及 Al_2O_3/SiO_2 成正相关。

② 粉煤灰成型吸附剂对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附动力学数据符合二级吸附动力学方程，吸附过程由孔隙内扩散过程控制。粉煤灰成型吸附剂对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附等温线符合 Frendlich 吸附等温式或 Langmuir 吸附等温式，吸附为放热的自发过程。

③ 溶液 pH 值对三种粉煤灰成型吸附剂 WFFA-B、BFFA-B 和 XFFA-B 吸附 MB 和 Cr（Ⅵ）有明显影响。在研究选取的 pH 值范围内，随着 pH 值的增加均呈现先增加后减小的规律。随着粉煤灰成型吸附剂投加量增加，单位质量吸附剂对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附量减少。



参考文献

[1] 刘转年，赵西成. 粉煤灰廉价吸附剂资源化利用的现状和对策分析. 西安建筑科技大学学报，2007，39（10）：690-694.

[2] A. Papandreou，C. J. Stournaras，D. Panias. Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash.. Journal of Hazardous Materials，148（2007）538-547.

[3] I. A. W. Tan，A. L. Ahmad，B. H. Hameed. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell：batch and fixed bed studies Desalination. 2008，225（1-3）13-28.

[4] S. B. Wang，Mehdi Soudi，LiLi，Z. H. Zhu，Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater，J. Hazard. Mater. B133（2006）243-251.





7 粉煤灰成型吸附剂动态吸附实验

动态吸附实验是在流动条件下进行吸附，相当于连续进行多次吸附，在模拟废水连续通过吸附剂填料层时，吸附去除其中的污染物。以粉煤灰为原料制备成型吸附剂，有利于吸附剂的装柱运行。Saurab[1]研究了影响活性炭固定床吸附糠醛的四个因素，床层高度（15～60cm）、初始浓度（50～200mg/L）、流速（0.02～0.04L/min）、柱直径（2～4cm），结果表明吸附容量随床层高度、初始浓度和柱直径的增加而增加，随流速的增加而减小。Emine[2,3]等通过实验得出固定床吸附柱对 Cr^{6+} 的吸附性能取决于流速、溶液 pH 值和吸附剂粒径等因素，流速增加，穿透曲线变陡，穿透时间和吸附离子浓度都减小。Oualid[4]研究了不同流速和床层高度吸附柱对亚甲基的穿透曲线，为固定床吸附柱的工艺设计提供了特定参数。本实验利用自制粉煤灰成型吸附剂 BFFA-B 对水溶液中亚甲基蓝（MB）和 Cr(Ⅵ）进行动态吸附研究，为粉煤灰成型吸附剂的工业化利用奠定基础。

7.1 填料高度对吸附的影响

当初始浓度为 25mg/L，粉煤灰成型吸附剂 BFFA-B 填料高度分别为 100mm、200mm 和 300mm 时，粉煤灰成型吸附剂对水溶液中 MB 和 Cr(Ⅵ）的动态吸附结果见图 7.1 和图 7.2。由图 7.1 和图 7.2 可以看出，填料高度越高，即吸附带越长，吸附饱和时间越长。由于填料高度越高，有效吸附时间越长。在初始浓度、反应温度及其他条件相同的情况下，改变填料的高度，吸附水溶液中 MB 和 Cr(Ⅵ）的穿透时间、穿透点浓度和吸附饱和时间均有所变化。当填料高度分别为 100mm、200mm 和 300mm 时，对于 MB，其穿透时间分别为 140min、180min 和 200min，穿透点浓度分别为 9.23mg/L、7.56mg/L 和 7.35mg/L，吸附饱和时间分别为 260min、280min 和 300min；对于 Cr(Ⅵ)，其穿透时间分别为 150min、200min 和 225min，穿透点浓度分别为 10mg/L、8mg/L 和 7mg/L，吸附饱和时间分别为 275min、300min



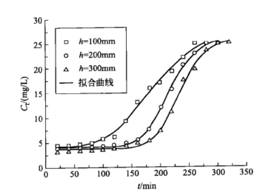


图 7.1　不同填料高度动态吸附 MB 的穿透曲线

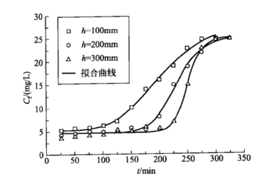


图 7.2　不同填料高度（h）动态吸附 Cr(VI) 的穿透曲线

和 325min。

将穿透曲线数据用 Logistic 模型［式(7.1)］进行拟合，结果见表 7.1。表中的 R^2 是用来检验回归公式是否符合变量间的规律和判断回归公式的精度的，R^2 值越接近 1，拟合效果越好。由表 7.1 可以看出，R^2 均大于 0.99，说明 Origin 拟合出的曲线具有较高的可信度，回归公式精确、可靠。

$$C_t=\frac{A_1-A_2}{1+\left(\frac{t}{t_0}\right)^p}+A_2 \tag{7.1}$$

式中　C_t——任意时间溶液的透出浓度，mg/L；

A_1，A_2——溶液的初始浓度和最终浓度，mg/L；

t——吸附时间，min；

t_0——饱和穿透时间，min；

p——指数。



表 7.1 Logistic 模型拟合结果

填料高度/mm	MB					Cr(Ⅵ)				
	A_1	A_2	t_0	p	R^2	A_1	A_2	t_0	p	R^2
100	4.19	29.67	193.64	4.20	0.993	5.17	28.96	203.29	4.65	0.995
200	3.99	26.57	215.66	8.96	0.998	4.61	25.59	229.77	10.31	0.995
300	3.65	26.22	233.20	10.27	0.996	4.6	25.30	249.43	19.93	0.995

7.2 溶液浓度对吸附的影响

在填料高度为 200mm，溶液浓度分别为 15mg/L、25mg/L、35mg/L 时，吸附柱对水溶液中 MB 和 Cr(Ⅵ) 的动态吸附的穿透曲线见图 7.3 和图 7.4。由图 7.3 和图 7.4 可以看出，溶液浓度越低，吸附饱和时间越长，达到穿透点的时间也越长。在填料高度，反应温度及其他反应条件相同的情况下，溶液浓度越高，穿透时间越短。当浓度分别为 35mg/L、25mg/L 和 15mg/L 时，对于 MB，其穿透时间分别为 180min、200min 和 220min，穿透点浓度分别为 8.92mg/L、7.56mg/L 和 5.31mg/L，吸附饱和时间分别为 260min、280min 和 300min；对于 Cr(Ⅵ)，其穿透时间分别为 125min、175min 和 250min，穿透点浓度分别为 6.3mg/L、5.3mg/L 和 9mg/L，吸附饱和时间分别为 250min、300min 和 350min。

将吸附剂吸附不同浓度溶液的动态吸附数据按式(7.1) 进行拟合，结果见表 7.2。表 7.2 中的 R^2 值均大于 0.98，说明 Origin 拟合出的曲线具有较高的相关性，回归公式精确、可靠。可用该公式计算水溶液中 MB 和 Cr(Ⅵ) 在该吸附剂吸附柱填料层上的相关吸附数据。

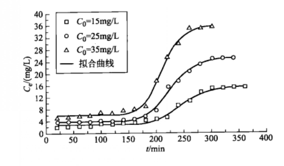


图 7.3 不同浓度 MB 的动态吸附穿透曲线



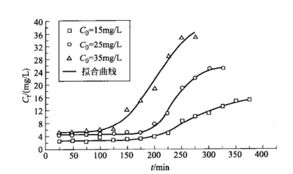


图 7.4 不同浓度 Cr(Ⅵ) 的动态吸附穿透曲线

表 7.2 Logistic 模型拟合结果

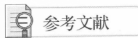
浓度/(mg/L)	MB					Cr(Ⅵ)				
	A_1	A_2	t_0	p	R^2	A_1	A_2	t_0	p	R^2
15	2.89	15.66	243.73	10.34	0.984	2.81	16.45	272.08	6.83	0.985
25	3.92	25.37	224.66	10.28	0.993	4.79	25.82	238.11	11.71	0.995
35	6.12	35.84	209.44	12.05	0.995	5.46	43.04	210.20	5.80	0.986

7.3 本章小结

利用粉煤灰成型吸附剂 BFFA-B 以及自制动态吸附柱对 MB 溶液和 Cr(Ⅵ) 溶液进行动态吸附实验，根据实验数据绘制穿透曲线并利用 Logistic 模型进行拟合，结论如下：

① 粉煤灰成型吸附剂对 MB 溶液和 Cr(Ⅵ) 溶液的动态吸附实验表明，吸附剂填料高度越高，其达到穿透点的时间越长；溶液浓度越高，吸附柱穿透的时间越短。

② 将粉煤灰成型吸附剂 BFFA-B 对 MB 溶液和 Cr(Ⅵ) 溶液的动态吸附数据采用 Logistic 模型进行拟合，建立了动态吸附模型。吸附模型对粉煤灰成型吸附剂的动态吸附数据拟合的相关性系数 R^2 值分别大于 0.99 和 0.98，表明该模型可用于描绘该吸附剂的动态吸附过程。



参考文献

[1] Saurab H Singh, Vimal C Srivastava, Indra D Mall. Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects,

2009, 332 (1): 50-56.

[2] Emine Malkoc, Yasar Nuhoglu, Yüksel Abali. Cr(VI) adsorption by waste acorn of Quercus ithaburensis in fixed beds: Prediction of breakthrough curves. Chemical Engineering Journal, 119 (2006) 61-68.

[3] Emine Malkoc, Yasar Nuhoglu, Murat Dundar. Adsorption of chromiun (Ⅵ) on pomace-An olive oilindustry waste: Batch and colunm studies. Journal Hazardous Materials, B138 (2006) 142-151.

[4] Oualid Hamdaoui. Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed columns. Journal of Hazardous Materials, B138 (2006) 293-303.





粉煤灰成型吸附剂的超声波再生实验

吸附工艺中，吸附剂因吸附大量的吸附质，会逐渐趋向饱和并最终丧失工作能力，因而必须对失效吸附剂进行更换或是再生。再生是在吸附剂结构基本不发生变化的前提下，采用某种方法使吸附质解吸，以恢复吸附剂吸附性能的过程。通过再生可实现吸附剂的循环使用，降低处理成本，减少系统废渣排放量，也可对有利用价值的吸附质进行回收。

8.1 吸附剂的再生方法

吸附饱和吸附剂的脱附再生是吸附剂重复利用和回收吸附质的前提，对降低吸附运行费用和吸附法的广泛使用有着重要的意义。吸附剂的再生方法主要包括加热再生、酸碱溶液再生[1]、盐溶液再生[2]、溶剂再生[3]、氧化剂再生[4]和微波再生[5]以及超声波再生[6]等。其他的再生方法如电解氧化、微生物氧化，或是利用微波照射、高频脉冲放电等实现对有机型吸附质的氧化分解等，目前有多处于试验研究阶段。实际应用中，需根据处理系统所用吸附剂的种类、性质、吸附反应机理以及吸附质的回收价值、再生费用高低等酌情选择具体的再生方案[7]。

8.1.1 加热再生

加热再生指通过外部加热提高吸附质分子的振动能，以改变吸附平衡关系，实现将吸附质从吸附剂中脱附或分解的再生方法。加热再生又分低温和高温两种方法。

低温加热再生直接在吸附柱中进行，以水蒸气为载体，加热温度为200℃，使用与处理并回收高浓度、易脱附型吸附剂，如简单低分子量的碳氢化合物和芳香族有机物等。

高温加热再生过程分为脱水、干燥、炭化、活化、冷却 5 个阶段。其中，



活化阶段是再生的关键，必须根据吸附质的种类、吸附量以及活性炭类型的不同，严格控制活化工艺条件。高温加热再生是粒状活性炭常用的再生方法。其再生炭的吸附性能回复率可达95%以上，每次再生的活性炭损失率约为3%～10%。该再生方法适合于绝大多数种类的吸附质，且不产生有机再生废液，但设备造价较高，运行的能耗亦较大。

8.1.2 药剂再生

药剂再生法又称化学再生法，指利用化学药剂与吸附质之间的化学反应使吸附质解吸的再生方法。药剂再生又分无机药剂再生和有机药剂再生两种方法。

无机药剂再生法以 H_2SO_4、HCl 或 NaOH 等为再生剂，使吸附在活性炭上的污染物转化为易溶于水的物质而得到解吸。例如，将处理含有酚废水的饱和活性炭用 NaOH 再生，使酚转化为溶于水的酚钠盐而脱附；将处理含铬废水的失效活性炭用10%～20%的 H_2SO_4 浸泡，使铬转化为硫酸铬，或是用 NaOH 再生，使 Cr^{6+} 转化成 Na_2CrO_4 溶解脱附。有机溶剂再生法是用苯、丙酮或甲醇等有机溶剂将吸附在活性炭上的有机物在溶剂的萃取作用下得到解吸。例如，用丙酮或甲醇脱附酚，用异丙酮脱附 DDT 类物质，用丙酮脱附 TNT 等。

药剂再生可直接在吸附塔中进行，设备及操作管理简单，且有利于回收有用物质。但再生不完全，随再生次数的增加，活性炭的吸附性能会明显降低，需要补充新炭，废弃部分饱和炭。

8.1.3 化学氧化再生法——湿式氧化法

化学氧化再生法主要指湿式氧化法，主要用于粉末活性炭的再生。将饱和失效的粉末活性炭用高压泵送入换热器，再经水蒸气加热器送入再生反应器。在220℃、5.3MPa 的高温、高压条件下，活性炭吸附的有机物与送入塔内的空气中的氧发生氧化分解反应，使活性炭得到再生。再生后的炭经换热器冷却后，送入再生储槽再用。

8.1.4 超声波再生

超声波是指频率范围在20～105kHz 的机械波，波速一般约为1500m/s，波长约在10～0.001cm。超声波是一种特殊的能量传递方式，在液态介质中传播时会产生热效应、机械效应以及空化效应。超声空化是指向液体中辐射超声波时，在一定声强下，液体中出现微小气泡，这些微小气泡随着声压的变化作脉动、振荡，或伴随有生长、收缩以至破灭的现象。空化气泡崩塌瞬间在液体中极小空间内产生5000K 以上的高温、5×10^7 Pa 高压和高达 10^9 K/s 的温度变化率以及伴随产生的时速达400km 的微射流等极端条件，这些极端条件可以显著强化传质过程。近年来，越来越多的学者将超声波引入吸附剂再生过程的研究中。

8.2 粉煤灰成型吸附剂超声再生的影响因素

8.2.1 再生时间对再生效果的影响

准确称取一定量吸附 MB 溶液和 Cr(Ⅵ) 溶液饱和吸附剂，加入 200mL 蒸馏水，放置于 SB-5200DTD 型超声波清洗机中超声处理，温度 25℃，超声波功率比为 90%，超声波作用时间分别为 1min、3min、5min、8min、10min、15min、20min 和 30min。再生完成后取再生粉煤灰成型吸附剂，低温干燥 24h。图 8.1 为超声波再生时间对再生吸附剂吸附 MB 效果的影响。由图 8.1 可以看出，当超声波再生时间在 1～10min 时，再生吸附剂对 MB 的吸附量随着超声波再生时间的增加而增加；超声波再生时间在 10min 时，再生吸附剂对 MB 的吸附量达到一个较大值；后随着再生时间增加，再生吸附剂的吸附量略有下降或增加。图 8.2 为不同超声波再生时间对再生吸附剂吸附 Cr(Ⅵ) 效果的影响。由图 8.2 可以看出，随着超声波再生时间的增加，再生吸附剂对 Cr(Ⅵ) 的吸附量先迅速增加。超过 10min 后，随着再生时间的增加，再生吸附剂的吸附量增加很少。故本实验条件下，超声波再生时间确定为 10min。

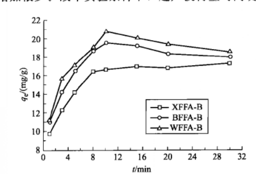


图 8.1 超声波再生时间对再生吸附剂吸附 MB 效果的影响

8.2.2 功率对再生效果的影响

称取吸附 MB 溶液或 Cr(VI) 溶液饱和的吸附剂各 1.50g，加入 200mL 蒸馏水，放置于 SB-5200DTD 型超声波清洗机中超声处理，设定水浴温度为 25℃，超声波作用时间为 10min，超声波功率比为 40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%。完成后取再生后的粉煤灰成型吸附剂，低温干燥 24h。图 8.3 和图 8.4 为超声波功率对再生吸附剂吸附性能

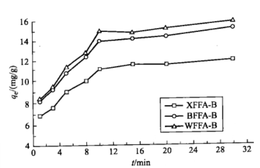


图 8.2　再生时间对再生吸附剂吸附 Cr(Ⅵ) 效果的影响

的影响。由图 8.3 和图 8.4 可知，在研究范围内，随着超声波功率的增加，再生吸附剂对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附量均呈现先较快增加后缓慢下降的规律。在再生超声波功率比为 60%时，再生吸附剂对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附量达到最大值。本实验条件下，超声波再生功率比确定为 60%。

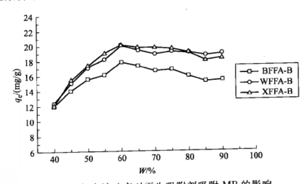


图 8.3　超声波功率对再生吸附剂吸附 MB 的影响

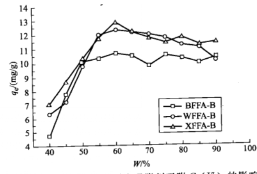


图 8.4　超声波功率对再生吸附剂吸附 Cr(Ⅵ) 的影响



8.2.3 温度对再生效果的影响

称取一定量吸附 MB 溶液或 Cr(Ⅵ) 溶液饱和的吸附剂，加入 200mL 蒸馏水，于 SB-5200DTD 型超声波清洗机中超声处理，设定水浴温度为 25℃，超声波作用时间为 10min，超声波功率比为 60%，改变水浴温度分别为：20℃、30℃、35℃、40℃、45℃、50℃、55℃。完成后取再生后的粉煤灰成型吸附剂，低温干燥 24h。再生温度吸附剂再生效果的影响见图 8.5 和图 8.6。由图 8.5 和图 8.6 可以看出，当再生温度为 20～35℃时，再生吸附剂对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附量随着温度升高而逐渐增大，温度为 35℃时，再生吸附剂对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附量达到最大值。再生温度超过 35℃时，再生吸附剂对 MB 的吸附量随温度的增加先减小后略有增加；而再生吸附剂对 Cr(Ⅵ) 的吸附量随温度的增加逐渐减小。故确定 35℃为最佳再生温度。

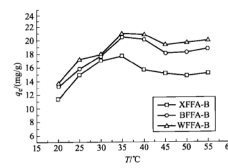


图 8.5 再生温度对再生吸附剂吸附 MB 的影响

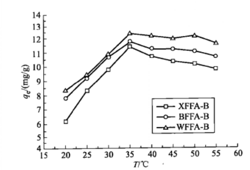


图 8.6 再生温度对再生吸附剂吸附 Cr(Ⅵ) 的影响

8.2.4 再生吸附剂与原吸附剂吸附性能对比

称取一定量的粉煤灰成型吸附剂和再生粉煤灰成型吸附剂，分别加入



100mL 浓度为 100mg/L、200mg/L、500mg/L、800mg/L、1000mg/L 和 1200mg/L 的 MB 溶液和 Cr(Ⅵ) 溶液，25℃恒温振荡 2h 后离心分离，取上层清液，测定其吸光度并计算浓度。图 8.7 和图 8.8 为原粉煤灰成型吸附剂（XFFA-B）和经过超声波再生后其对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附效果。由图 8.7 和图 8.8 可以看出，再生吸附剂对 MB 和 Cr(Ⅵ) 的吸附性能基本一致，通过超声波再生可以使吸附剂的吸附性能基本恢复到原来状态。因为超声波产生的超声空化效应，在超声波负压作用下，液相分子的吸引力被打破，形成空化泡，在随后超声波的正压强的作用下，空化泡迅速崩溃。整个过程发生在纳秒至微秒时间内，气泡快速崩溃伴随着气泡内蒸汽相绝热加热，产生温度达 4200K、压力达 100MPa 的瞬时高温高压，在空化泡和本体溶液交界面处温度也高达 2000K，同时产生速度约为 110m/s，具有强烈冲击力的微射流。吸附在粉煤灰成型吸附剂上的污染物在空化作用的反复冲击以及在微射流的撞击作用下将很快脱附。

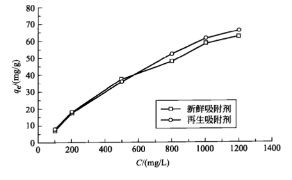


图 8.7　新鲜吸附剂与再生吸附剂对 MB 吸附效果比较

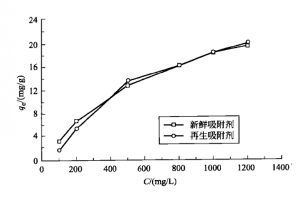


图 8.8　新鲜吸附剂与再生吸附剂对 Cr(Ⅵ) 吸附效果比较



8.3 本章小结

采用超声波法对粉煤灰成型吸附剂进行再生，以再生吸附剂对水溶液中MB和Cr(Ⅵ)的吸附性能为指标，系统研究了再生时间、超声波功率和再生温度等因素对吸附剂再生效果的影响，并将再生吸附剂与原吸附剂进行比较，得出以下结论：

① 超声波是粉煤灰成型吸附剂一种非常有效的再生方式。超声波再生具有操作方便、再生效果好、效率高等优点。超声波再生可使吸附剂的吸附性能基本恢复到初始状态。

② 实验研究表明，超声波再生的最佳条件为：超声波再生时间为10min、超声波再生功率比为60%、再生温度为35℃。



参考文献

[1] 唐登勇，郑正，苏东辉等．活性炭纤维吸附废水中对硝基苯酚及其脱附研究．环境污染治理技术与设备，2006，7（1）：98-101.

[2] 张燕，谢虹，贾文波等．活性氧化铝除氟剂的再生性能研究．武汉大学学报（理学版），2005，51（4）：457-460.

[3] 王津南，李爱民，费正皓等．酚羟基修饰的超高交联聚苯乙烯树脂对苯酚吸附及脱附性能的研究．离子交换与吸附，2007，23（3）：199-207.

[4] 张秀兰，栗印环，马万山．改性沸石对水中硫化物的吸附及再生研究．非金属矿，2007，30（6）：57-59.

[5] 刘晓海，马祥元，彭金辉等．废活性炭微波再生新工艺的研究．环境污染治理技术与设备，2006，7（8）：76-79.

[6] 刘雪粉，俞云良，陆向红等．超声波应用于吸附/脱附过程的研究进展．化工进展，2006，25（6）：639-645.

[7] 王小文主编．水污染控制工程．北京：煤炭工业出版社．2002.



9 粉煤灰成型吸附剂负载纳米TiO_2及其光催化性能

9.1 纳米 TiO_2 光催化及其改性

9.1.1 纳米 TiO_2 光催化

纳米 TiO_2 光催化剂吸收了波长小于或等于 387.5nm 的光子后，价带中的电子就会被激发到导带，形成带负电的高活性电子 e^-，同时在价带上产生带正电的空穴 h^+。在电场的作用下，电子与空穴发生分离，迁移到粒子表面的不同位置。热力学理论表明，分布在表面的 h^+ 可以将吸附在 TiO_2 表面的 OH^- 和 H_2O 分子氧化成 · OH 自由基，而 · OH 自由基的氧化能力是水体中存在的氧化剂中最强的，能氧化大多数的有机污染物及部分无机污染物，并将其最终降解为 CO_2、H_2O 等无害物质。由于 · OH 自由基对反应物几乎无选择性，因而在光催化氧化中起着决定性的作用。此外，许多有机物的氧化电位较 TiO_2 的价带电位更负一些，能直接为 h^+ 所氧化。TiO_2 表面高活性的 e^- 则具有很强的还原能力，可以还原去除水体中金属离子。

9.1.2 纳米 TiO_2 改性

由于 TiO_2 禁带宽度大（3.2eV），只能利用太阳光中的紫外光部分，（仅占太阳光能的 3%～4%），这使光催化剂难以大规模推广使用。近年来，国内外学者对 TiO_2 的可见光化进行了大量研究。其中，TiO_2 的掺杂改性是其实现可见光化的有效方法。目前研究较多的是金属离子、非金属离子掺杂，离子注入掺杂等。其中，非金属元素掺杂改性已经成为 TiO_2 可见光激发光催化研究领域最具活力的方向。非金属离子掺杂主要是非金属离子取代 TiO_2 晶格中的 O 或占据 Ti 的位置，从而改变禁带宽度，增加对太阳光的响应范围。目前已报道掺杂 TiO_2 的非金属元素主要包括碳[1]、



硫[2]、氮[3]、氟[4]、溴[5]等。大多数学者认为掺杂后的 TiO_2 都发生了一定的红移现象，即在可见光下都有不同程度的吸收。Asahi 等人[6]利用非金属元素 N 掺杂置换 TiO_2 中的少量晶格氧，在保持 TiO_2 紫外光催化活性的同时成功地实现了 TiO_2 的可见光催化活性。Li 等[7]采用简单的制备方法，以肼为氮源，制备了氮掺杂的纳米 TiO_2，在可见光下降解乙烯气体，结果显示，由于形成了 Ti-N 键，掺杂后的 TiO_2 在可见光下有着很强的光催化活性。Liu 等[8]采用水热处理后，再在氨气中掺氮的方法第一次合成了硫、氮共掺的 TiO_2，结果表明，硫、氮共掺杂引起光吸收带边向长波方向移动，在可见光区具有两个吸收带边，可见光光催化降解亚甲基蓝溶液表明硫、氮共掺比单独硫掺杂和单独氮掺杂具有更高的光催化活性。Wang 等[9]通过溶胶-凝胶法制备了多种形式碳掺杂态的 TiO_2，有明显的红移现象，其可见光吸收区可以扩展到 950nm 处。

9.1.3 载体的类型和选择

良好的 TiO_2 光催化剂载体应具有大的比表面积，能够在保证光催化活性的前提下与 TiO_2 颗粒具有较强的结合力。载体按其化学组成可分为有机类载体和无机类载体。某些高分子有机聚合物，有较强的抗氧化能力，如聚乙烯吡咯烷酮（PVPD）、聚乙烯、聚丙烯、ABS 等可用作 TiO_2 光催化剂的载体。但由于纳米 TiO_2 能光催化降解有机物，这些高分子聚合物只能作短期使用。环境矿物材料本身为多孔性物质，比表面积较大，是常用的催化剂载体。使用此类材料作为载体的最大优点是可以将有机物吸附到 TiO_2 粒子周围，增加局部浓度，避免中间产物游离挥发，加快反应速度。目前已被用作 TiO_2 载体的有硅胶、活性炭、硅藻土、海泡石和沸石等。本实验采用粉煤灰成型吸附剂（BFFA-B）作为载体，在其表面负载改性纳米 TiO_2，并对其光催化性能进行研究。

9.2 光催化剂制备及负载

9.2.1 掺杂 N、Fe 离子的 TiO_2 光催化剂制备

以钛酸丁酯为钛源采用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 光催化剂：量取 10mL 钛酸丁酯、5mL 冰醋酸、30mL 无水乙醇溶液置于烧杯中，搅拌 20min 使溶液搅拌均匀，再于激烈搅拌下，将该溶液以每秒一滴的速度滴入到 20mL 二次蒸馏水中，得到乳白色的 TiO_2 溶胶。1h 后加入尿素和硝酸铁各 1g，持续搅拌 3h至形成淡黄色凝胶，室温陈化 49h，然后在烘箱中于 80℃干燥 12h，再置于



马弗炉中于500℃焙烧2h，得到掺杂N、Fe离子的TiO_2光催化剂。

9.2.2 粉煤灰成型吸附剂负载TiO_2光催化剂的制备

载体的预处理：将破碎筛分好的粉煤灰成型吸附剂（BFFA-B）先用水洗，后用1%的硝酸浸泡3h，接着水洗至中性，然后在马弗炉200℃焙烧2h，冷却备用。称取30g BFFA-B置于陈化好的溶胶之中，机械搅拌30min，使溶胶与BFFA-B充分接触，然后滤去多余的溶胶，将混合物放入烘箱内以60℃干燥12h，得到干燥的粒状物质，然后将其在马弗炉中以一定温度煅烧，冷却水洗，烘干后得到负载型TiO_2/BFFA-B光催化剂。

9.3 粉煤灰成型吸附剂及负载掺杂型光催化剂的表征

9.3.1 SEM分析

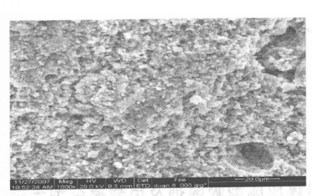
BFFA-B负载TiO_2前后的形貌分析在JSM-6460LV型扫描电镜上进行，SEM照片如图9.1所示。由图9.1(a)可见，粉煤灰成型吸附剂表面具有丰富的孔隙。由图9.1(b)可见，通过溶胶-凝胶法在粉煤灰成型吸附剂表面负载上了一层TiO_2，分布均匀，分散性较好。由图9.1(c)可见，掺杂N、Fe离子的TiO_2在粉煤灰成型吸附剂表面分布仍然很均匀，TiO_2粒度略有增加。

9.3.2 UV-Vis光谱分析

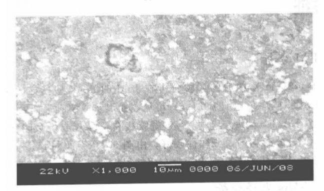
将改性和未改性的催化剂粉体置于无水乙醇中形成悬浊液，然后在紫外-可见分光光度计中进行光谱扫描，结果见图9.2。由图9.2可知，掺杂N，Fe的TiO_2光催化剂的吸收光的波长范围由原来的350nm扩展到550～650nm，并且保持在350nm处的吸收作用略有增加。

9.3.3 XRD分析

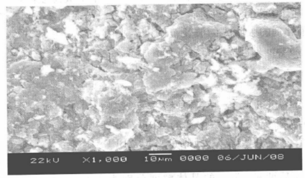
利用Panalytical inipal-4型X射线荧光光谱仪对实验所用样品进行分析。负载TiO_2前后粉煤灰成型吸附剂的XRD分析结果见图9.3。通过与JCPDS标准卡对照可知，500℃高温处理后，TiO_2/BFFA-B中晶型主要是锐钛矿型，此外也有少量的金红石型存在。根据半峰宽β值及公式$D=k\lambda/(\beta\cdot\cos\theta)$可计算出掺杂前后两种$TiO_2$的晶体粒度分别为5.1nm和8.7nm。负载后的$TiO_2$/BFFA-B与原粉煤灰成型吸附剂的XRD相比可以看出，虽然在25.3°附近出现了TiO_2的强峰（图中T所示位置），但是其衍射峰强度较弱。掺杂N、



(a) BFFA-B



(b) TiO_2/BFFA-B



(c) N,Fe-TiO_2/BFFA-B

图 9.1 粉煤灰成型吸附剂负载前后 SEM 照片（×1000）



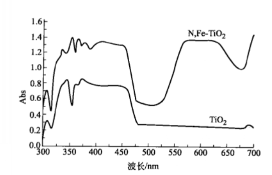


图 9.2 UV-Vis 光谱分析图

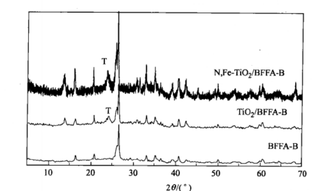


图 9.3 负载 TiO_2 前后成型吸附剂的 XRD 图（T-TiO_2）

Fe 离子之后的 TiO_2/BFFA-B 催化剂与掺杂前的 TiO_2/BFFA-B 相比，衍射峰强度明显增加，这是由于掺杂离子后的 TiO_2 粒度明显变大，使其质量分数有所增加。由于掺杂离子是以内嵌或替代的方式进入 TiO_2 内部，与二氧化钛形成均匀的固态物质，所以在图中没有掺杂离子（N 和 Fe）相对应的强峰出现。

9.4 光催化性能研究

9.4.1 负载型光催化剂的光降解实验

光催化实验在自制光催化反应器中进行。将光催化剂加入 100mL 浓度为 50mg/L 亚甲基蓝溶液（MB）中，利用磁力搅拌器搅拌。反应结束后，离心



分离取上层清液，于亚甲基蓝最大吸收波长 665nm 处测定其吸光度变化。降解率（η）按下式计算：

$$\eta=\frac{A_0-A}{A_0}$$

式中 A_0——原溶液吸光度；

A——光照一定时间后溶液吸光度。

9.4.2 焙烧时间对光催化性能的影响

在 500℃条件下焙烧不同时间所得负载 N，Fe-TiO_2 粉煤灰成型吸附剂在可见光照条件下对亚甲基蓝溶液的降解效果见图 9.4。由图 9.4 可知，焙烧时间 2h 的样品对亚甲基蓝溶液的降解效果最好，光催化活性最高。若焙烧时间过短（如 1h），TiO_2 粒子不能牢固地负载于粉煤灰成型吸附剂上，易脱落，样品颜色发灰，可见有机物没有完全氧化去除，还有部分残存。若焙烧时间过长（如 3h、4h），TiO_2 晶粒易发生团聚和长大，粒径变大，颜色变浅，同时 TiO_2 晶型会发生转变，由锐钛矿型转为金红石型，从而引起比表面积和催化反应活性中心的减少，导致光催化剂的催化性能降低。因此，实验选择 500℃焙烧 2h 作为最佳焙烧条件。

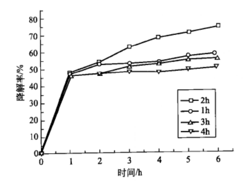


图 9.4 焙烧时间对光催化效果的影响

9.4.3 光照条件对光催化效果的影响

分别以可见光和紫外光作为光源，对粉煤灰成型吸附剂负载 N，Fe-TiO_2 对水溶液中亚甲基蓝（MB）的降解效果进行研究，结果如图 9.5 所示。由图 9.5 可以看出，在无光照的条件下，亚甲基蓝的去除只是依靠粉煤灰成型吸附剂吸附作用。在紫外光的照射下，由于光降解的作用，使得降解率随着时间的增加明显提高。与紫外光相比，亚甲基蓝的降解率尽管没有紫外光条件下的降解率高，但相对与吸附作用来说也有明显的提高。



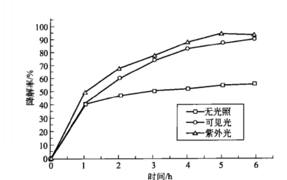


图 9.5 光照条件对光催化效果的影响

9.4.4 投加量对光催化效果的影响

分别投加 3g/L、5g/L、7g/L 的 N，Fe-TiO_2/BFFA-B 进行对比实验，结果如图 9.6 所示。由图 9.6 可以看出，当投加量为 7g/L 时对 50mg/L 的亚甲基蓝溶液的降解率最高。投加量太小，催化剂量少，光降解效率差；当投加量为 7g/L 的时候，与投加量为 5g/L 相比，亚甲基蓝降解率增加量减小，且投加量越大，经济成本也会有相应的提高。因此选择最佳投加量为 5g/L。

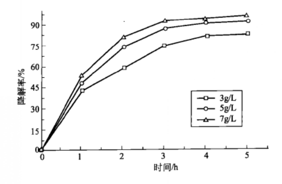


图 9.6 投加量对催化效果的影响

9.4.5 溶胶 pH 值对 N，Fe-TiO_2/BFFA-B 光催化性能的影响

不同 pH 值条件制备的 N，Fe-TiO_2/BFFA-B 对亚甲基蓝的降解效果见图 9.7。由图 9.7 可以看出，pH 值对溶胶-凝胶法制备出来的样品影响较大。制备均匀且性能优良的负载型光催化剂需要控制溶胶的水解速率。制备催化剂过程中，加入适量酸碱。不仅可以加快醇盐的水解速率，同时可减慢醇盐的聚合



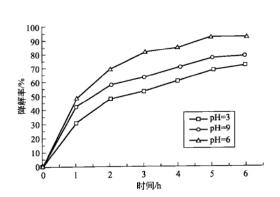


图 9.7　溶胶 pH 值对光催化效果的影响

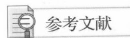
反应速率。pH 值接近 TiO_2 的等电点（pH 值为 3.0），由于分子间力的作用，TiO_2 颗粒间易团聚成大颗粒，表面积减少，光催化活性降低[10]。碱性过强时（pH>9），会使吸附剂载体部分结构组成物质受到破坏，而影响了整个反应体系[11]。当溶胶呈弱碱性（如 pH=9）时，OH^- 增多，能生成更多的 OH^-，当反应体系中 · OH 减少时，可以为补充 · OH 提供重要的来源。当溶胶呈弱酸性（如 pH=6）时，H^+ 的量增大，也能生成较多的 OH^-，提高降解效果。作者选择的 pH 值范围为 3～9，实验过程中控制在 pH=6。

9.5　本章小结

① 采用溶胶-凝胶法以粉煤灰成型吸附剂为载体，在粉煤灰负载改性 TiO_2 光催化剂（N，Fe-TiO_2/BFFA-B）。SEM 分析表明 TiO_2 在粉煤灰成型吸附剂表面分布均匀，分散性好。

② N，Fe-TiO_2/BFFA-B 表面的 N，Fe-TiO_2 粒径为 8.7nm。N，Fe-TiO_2/BFFA-B 吸收光的波长范围由原来的 350nm 扩展到 550～650nm，且在 350nm 处的吸收作用增加。

③ 可见光条件下，在溶胶 pH=6、500℃条件下，焙烧 2h、投加量为 5g/L时，MB 的光降解率为 92.6%。



参考文献

[1] Shi Z. M，Ye X. Y，Liang K. M，Gu S. R，et al. XPS analysis of light elements (C，N) remaining in sol-gel derived TiO_2 films. Materials science letters，2003，22：1255-1258.



[2] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, A. Asai. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. Application Letter, 2002, 81: 454-456.

[3] Aita Y , Komatsu M, Shu Y, Sato T. Phase-compositional control and visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped titania via solvothermal process . Solid State Chemistry , 2004, 177 (9): 3235-3238.

[4] Yu J C, Yu J. Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO_2 powders. Chemistry of Materials, 2002, 14: 3808-3816.

[5] Luo H, Takata T. Photocatalytic activity enhancing for titanium dioxide by Co-doping with bromine and chloride. Chemistry of Materials, 2004, 16: 846-849.

[6] Asahi R, Morikawa T. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. Science, 2001, 293: 269-271.

[7] Li D. Z, Huang H. J, Chen X, Chen Z. X, et al. New synthesis of excellent visible light $TiO_{2-x}N_x$ photocatalyst using a very simple method. Solid State Chemistry, 2007, 180: 2630-2634.

[8] Liu H. Y, Gao L. Synthesis and properties of CdSe-sensitized rutile TiO_2 nanocrystals as a visible light-responsive photocatalysts. American Ceramic Society, 2004, 87 (8): 1582-1584.

[9] Wang X. X, Meng S, Zhang X. L, Wang H. T, et al. Multi-type carbon doping of TiO_2 photo-catalyst. Chemical Physics Letters, 2007, 444: 292-296.

[10] Funda Sayilkan, Meltem Asiltürk, Nadir Kiraz, et al. Photocatalytic antibacterial performance of Sn^{4+}-doped TiO_2 thin films on glass substrate. Journal of Hazardous Materials, 2009, 62: 1309-1316.

[11] 嘎日迪，张宇，袁立娟等. TiO_2/粉煤灰的制备及光催化性能研究. 环境化学，2007，26 (4)：444-447.





10 结 论

粉煤灰是电厂产生的固体废物，具有一定的吸附性能，以粉煤灰为原料制备廉价、高效粉煤灰成型吸附剂，是粉煤灰资源化利用的有效途径，对于节约资源、保护环境有着重要意义。

作者从不同电厂采集了三种原料粉煤灰 WFA-R，BFA-R 和 XFA-R，分别球磨 3h 和 5h 得到超细粉煤灰 WFA-A、BFA-A、XFA-A 和 WFA-B、BFA-B 和 XFA-B。分别以原料粉煤灰和超细粉煤灰为原料制备了粉煤灰成型吸附剂 WFFA-R、BFFA-R、XFFA-R 和 WFFA-A、BFFA-A、XFFA-A 以及 WFFA-B、BFFA-B、XFFA-B 并对其进行表征。采用静态和动态吸附实验，研究了粉煤灰成型吸附剂对水溶液中典型有机染料亚甲基蓝（MB）和重金属离子Cr(Ⅵ)的吸附性能和吸附机理。采用超声波再生法对吸附饱和粉煤灰成型吸附剂进行脱附再生，得到了满意的效果。在此基础上以粉煤灰吸附剂为载体在其表面负载改性纳米 TiO_2 光催化剂（N，Fe-TiO_2/BFFA-B），研究了 N，Fe-TiO_2/BFFA-B 在可见光条件下对 MB 的光降解率效果。主要结论如下。

① 与原粉煤灰相比超细粉煤灰 WFA-B、XFA-B 和 BFA-B 对 MB 和 Cr(Ⅵ)的吸附量分别增加 76.97%、51.51%、23.22%和 43.27%、11.14%、28.69%。原粉煤灰和超细粉煤灰对 MB 和Cr(Ⅵ)的吸附动力学符合二级吸附速率方程。粉煤灰和超细粉煤灰吸附 MB 的过程均由颗粒内扩散控制。

② 经 $Ca(OH)_2$ 改性超细粉煤灰对Cr(Ⅵ)的吸附性能明显提高。改性后超细粉煤灰对Cr(Ⅵ)的去除率分别提高 2.01 倍、2.16 倍和 2.44 倍。

③ 通过正交实验确定了超细粉煤灰制备粉煤灰成型吸附剂的最佳工艺条件：烘干温度 80℃，反应温度 80℃，反应时间 3h，NaOH 溶液的用量 350mL，NaOH 溶液的浓度 4.5mol/L。

④ 煤灰成型吸附剂的 SEM、BET 比表面积、XRD 分析表明，粉煤灰成型吸附剂内部具有丰富的孔隙结构，粉煤灰成型吸附剂中有新晶形矿物方钠石生成。随着原料粒度的减小粉煤灰成型吸附剂的比表面积和总孔体积增加。



⑤ WFFA-R、WFFA-A 和 WFFA-B 对水溶液中 MB 和Cr(Ⅵ)的吸附性能研究表明，粉煤灰成型吸附剂对 MB 和Cr(Ⅵ)的吸附性能符合 WFFA-R＜WFFA-A＜WFFA-B。原料粉煤灰粒度的减小，成型吸附剂的吸附性能越好。在原料粒度基本一致的情况下，化学组成不同的三种粉煤灰成型吸附剂 WFFA-B、BFFA-B 和 XFFA-B 对 MB 和Cr(Ⅵ)的吸附性能与粉煤灰中 Al_2O_3 和 SiO_2 两者的含量以及 Al_2O_3/SiO_2 成正相关。

⑥ 吸附动力学研究表明，粉煤灰成型吸附剂对 MB 和Cr(Ⅵ)的吸附动力学数据符合二级吸附动力学方程，吸附过程由孔隙内扩散过程控制。吸附热力学研究表明，粉煤灰成型吸附剂对 MB 和Cr(Ⅵ)的吸附等温线符合 Frendlich 或 Langmuir 吸附等温式。粉煤灰成型吸附剂对水溶液中 MB 和Cr(Ⅵ)的吸附性能随溶液温度的升高而降低，吸附为放热的自发过程。

⑦ 溶液 pH 值对粉煤灰成型吸附剂 WFFA-B、BFFA-B 和 XFFA-B 吸附 MB 和Cr(Ⅵ)有明显影响。在研究范围内，随着 pH 值的增加均呈现先增加后减小的规律。粉煤灰成型吸附剂投加量增加，其对 MB 和Cr(Ⅵ)的单位吸附量减少。

⑧ 粉煤灰成型吸附剂对 MB 溶液和Cr(Ⅵ)溶液的动态吸附实验表明，吸附剂填料高度越高，其达到穿透点的时间越长；溶液浓度越高，吸附柱穿透的时间短。将粉煤灰成型吸附剂吸附 MB 和Cr(Ⅵ)的动态吸附实验数据采用 Origin 软件中的 Logistic 模型进行回归，建立了吸附剂的动态吸附模型：$C_t=\frac{A_1-A_2}{1+(t/t_0)^p}+A_2$，确定了相关参数。结果表明，Logistic 模型可以很好地反映成型吸附剂对的 MB 和Cr(Ⅵ)动态吸附过程。

⑨ 粉煤灰成型吸附剂的超声波再生研究表明，超声波是粉煤灰成型吸附剂再生的一种非常有效的方式，再生后可使吸附剂的吸附性能基本恢复到初始状态。超声波再生的最佳条件为：超声波再生时间为 10min、超声波再生功率比为 60%、再生温度为 35℃。

⑩ 采用溶胶-凝胶法以粉煤灰成型吸附剂为载体，制备 N，Fe-TiO_2/BFFA-B 光催化剂。分析表明 N，Fe-TiO_2 粒径为 8.7nm。N，Fe-TiO_2/BFFA-B 的吸收光的波长范围由原来的 350nm 扩展到 550～650nm，且在 350nm 处的吸收作用略有增加。在可见光条件下，N，Fe-TiO_2/BFFA-B 对亚甲基蓝的光降解率可达 92.6%。

